

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE EMBALAGENS NA QUALIDADE
DA AGUARDENTE DE CANA-DE-AÇÚCAR (*Saccharum officinarum*)

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Carla Proença Arcari Corrêa** aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de agosto de 2001.

Campinas, 10 de agosto de 2001

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Presidente da Banca

Carla Proença Arcari Corrêa
Engenheira de Alimentos

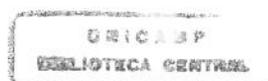

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos

Campinas - SP

2001

i



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE BC
CHAMADA: T UNICAMP
C817a
Ex.
COMBO BC/ 46252
ROC. 16-392701
C D
REG. R\$ 11,00
DATA 13/09/01
I.º CPD

CM00159796-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA - UNICAMP

C817a Corrêa, Carla Proença Arcari
Avaliação da influência de embalagens na qualidade da
aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). / Carla
Proença Arcari Corrêa – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

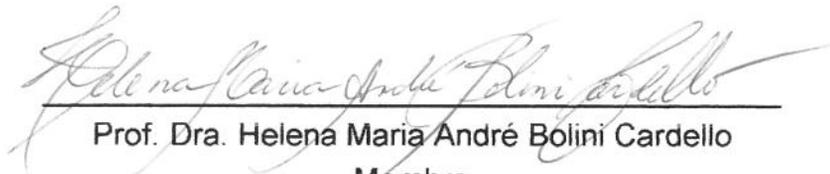
Orientador: José de Assis Fonseca Faria
Tese (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Cachaça. 2. Cana de açúcar. 3.Embalagem . 4. Garrafas
plásticas I. Faria, José de Assis Fonseca. II.Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III.Título.

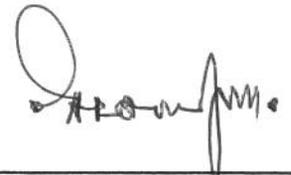
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador



Prof. Dra. Helena Maria André Bolini Cardello
Membro



Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos
Membro

Prof. Dr. Gil Eduardo Serra
Membro

Aos meus pais, Antonio e Lourdes,
amigos de todas as horas.

Ao meu amigo, meu grande amor, Randolpho
e aos frutos deste amor.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria pela orientação, pelos atritos e pela amizade

À CAPES pela bolsa de mestrado

Ao Randolpho pela ajuda nas análises e na limpeza das vidrarias, pela paciência e o incentivo para a conclusão do trabalho

À Profa. Dra. Maria Aparecida Pereira da Silva, ao Prof. Dr. Gil Eduardo Serra e ao Prof. Dr. Carlos Alberto Anjos pela ajuda fundamental na elaboração do projeto e na realização do trabalho

Aos fiéis provadores Alice, Edy, Flávio, Gabriela, Geraldo, Henelyta, Henriette, Izaías, Luis, Niurka, Randolpho, Rodrigo e Suzana, pela boa vontade e dedicação nas análises sensoriais

Ao Chico, sem o qual a análise cromatográfica teria demorado muito mais a sair

Aos funcionários do DTA, Marlene, Alice, Aninha, Ana Maria e Nelson, pelo apoio e amizade

À Rhodia, à Rionil e à Panizzon pelo fornecimento das garrafas , indispensáveis à realização do trabalho

À Heublein pelas valiosas dicas nas análises cromatográficas

Aos amigos Lia, Rex, Guida, Alessandra, Caveira e Biba, que tornaram os dias em Campinas muito mais alegres e fáceis de serem vividos

À todos os colegas do DTA pelo companheirismo

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
ÍNDICE DE ANEXOS	xxvii
RESUMO	xxix
SUMMARY	xxxiii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Aguardente de cana	5
2.1.1 - Definição e composição	5
2.1.2 - Produção	6
2.1.3 - Envelhecimento	7
2.1.4 - Alterações na aguardente de cana durante o envelhecimento	14
Composição volátil	15
Grau alcoólico e densidade	15
Acidez	16
Interações sensoriais	17
2.2 - Materiais para acondicionamento	17
2.2.1 - Vidro	18
2.2.2 - Policloreto de vinila – PVC	20
2.2.3 - Polietileno tereftalato - PET	22
2.2.4 - Polipropileno	24
2.2.5 - Permeabilidade e barreira aos gases	25
Teoria da permeabilidade	26
Barreira	31
Compostos de <i>flavor</i> e aroma	31
2.2.6 - Migração de compostos da embalagem para a aguardente de cana ..	33
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 - Materiais	37
3.1.1 - Aguardente de cana	37

3.1.2 - Embalagens	37
3.2 - Métodos.....	37
3.2.1 - Acondicionamento da aguardente de cana em garrafas plásticas.....	38
3.2.2 - Análise das características da embalagem.....	39
Peso e capacidade volumétrica	39
Espessura.....	39
Medidas dimensionais.....	41
Resistência à carga vertical	45
Integridade do fechamento.....	45
Permeabilidade ao oxigênio	47
Permeabilidade ao vapor de água.....	47
Permeabilidade ao etanol.....	48
3.2.3 - Análises físico-químicas	48
Álcool em volume e densidade.....	48
Acidez total	49
Acidez volátil e fixa	49
3.2.4 - Análise da composição volátil.....	49
Identificação dos compostos voláteis	50
Preparo das soluções padrões.....	50
Preparo das amostras.....	51
Separação e quantificação dos compostos voláteis	51
3.2.5 - Análise sensorial	52
Teste de diferença do controle.....	52
Teste de aceitação	53
3.2.6 - Análise estatística	54
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 - Avaliação das características da embalagem.....	55
4.1.1 - Peso e capacidade volumétrica total	55
4.1.2 - Espessura	56
4.1.3 - Outras medidas dimensionais.....	60

4.1.4 - Resistência à carga vertical.....	62
4.1.5 - Integridade do fechamento.....	64
4.1.6 - Taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	65
4.1.7 - Permeabilidade ao vapor de água.....	67
4.1.8 - Permeabilidade ao etanol.....	73
4.2 - Análises físico-químicas da aguardente de cana.....	77
4.2.1 - Álcool em volume e densidade.....	78
4.2.2 - Acidez total titulável (ATT).....	85
4.2.3 - Acidez volátil.....	90
4.2.4 - Acidez fixa.....	95
4.3 - Análise da composição volátil.....	99
4.4 - Análise sensorial.....	106
4.4.1 - Teste de diferença do controle.....	106
Seleção de provadores.....	106
Avaliação das amostras.....	107
4.4.2 - Teste de aceitação.....	110
5 - CONCLUSÕES.....	122
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Limites máximos das impurezas voláteis em aguardente de cana.....	6
TABELA 2. Consumo de embalagem para aguardente de cana "prêmio".....	19
TABELA 3. Propriedades de barreira de materiais poliméricos.....	30
TABELA 4. Embalagens e problemas sanitários em alimentos.....	36
TABELA 5. Determinação das regiões para medida de espessura.....	39
TABELA 6. Peso das garrafas de Vidro, PP, PET, PVCb e PVCc, utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana.....	55
TABELA 7. Capacidade volumétrica total das garrafas de Vidro, PP, PET, PVCb e PVCc, utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana.....	56
TABELA 8. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PP utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana.....	57
TABELA 9. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PET para o acondicionamento de aguardente de cana.....	58
TABELA 10. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PVCb para o acondicionamento de aguardente de cana.....	59
TABELA 11. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PVCc para o acondicionamento de aguardente de cana.....	59
TABELA 12. Características dimensionais das garrafas de PP e PET utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana.....	61
TABELA 13. Características dimensionais das garrafas de PVCb e PVCc utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana.....	62
TABELA 14. Resistência à carga vertical das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana, vazias e sem tampa.....	63
TABELA 15. Resistência à carga vertical das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana, cheia e com tampa.....	64

TABELA 16. Taxa de Permeabilidade ao oxigênio das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc e dos sistemas de embalagem utilizados para o acondicionamento de aguardente de cana, a 25°C	65
TABELA 17. Taxa de permeabilidade ao vapor de água à temperatura ambiente, 0% UR (lado externo) e 100% UR (lado interno)	71
TABELA 18. Taxa de permeabilidade ao vapor de água a 35°C, 0% UR (lado externo) e 100% UR (lado interno)	71
TABELA 19. Taxa de permeabilidade ao etanol à temperatura ambiente e 0% UR (lado externo)	75
TABELA 20. Taxa de permeabilidade ao etanol a 35°C e 0% UR (lado externo)..	77
TABELA 21. Caracterização físico-química da aguardente de cana	78
TABELA 22. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 15 meses de estocagem	99
TABELA 23. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 17 meses de estocagem	100
TABELA 24. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 15 meses de estocagem	102
TABELA 25. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 17 meses de estocagem	102
TABELA 26. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada a 35°C após 15 meses de estocagem.....	103
TABELA 27. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada a 35°C após 17 meses de estocagem.....	104

TABELA 28. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada a 35°C após 15 meses de estocagem.....	105
TABELA 29. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada a 35°C após 17 meses de estocagem.....	105
TABELA 30. Concentração total de álcoois superiores em aguardente de cana (g/100ml) acondicionada a temperatura ambiente e a 35°C após 15 e 17 meses de estocagem	106
TABELA 31. Diferenças entre as amostras e o controle, obtidas pelos provadores selecionados, após 11, 13, 15 e 17 meses de estocagem à temperatura ambiente	108
TABELA 32. Diferença entre as amostras e o controle, obtida pelos provadores selecionados, após 11, 13, 15 e 17 meses de estocagem a 35°C	108
TABELA 33. Médias obtidas pelas amostras submetidas ao teste de aceitação em relação ao sabor e ao aroma	111

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Mecanismo de transformação de etanol durante o envelhecimento....	11
FIGURA 2. Desenho das garrafas de PP (I), PET (II), PVCb (III) e PVCc (IV) utilizadas no acondicionamento da aguardente de cana, indicando as regiões de determinação das características dimensionais e distribuição de espessura	41
FIGURA 3. Desenho da rosca de fechamento das garrafas de PVCb e PVCc utilizadas no acondicionamento de aguardente de cana, indicando as regiões de determinação das suas características	45
FIGURA 4. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados à temperatura ambiente, 0%UR (lado externo) e 100%UR (lado interno)	67
FIGURA 5. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados a 35°C, 0%UR (lado externo) e 100%UR (lado interno)	69
FIGURA 6. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados à temperatura ambiente, 0%UR (lado externo) e etanol (lado interno).....	73
FIGURA 7. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados a 35°C, 0%UR (lado externo) e etanol (lado interno).....	75
FIGURA 8. Comportamento do grau alcoólico da aguardente de cana acondicionada a temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento.....	79
FIGURA 9. Comportamento do grau alcoólico da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento.....	79

FIGURA 10. Comportamento da densidade da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento.....	83
FIGURA 11. Comportamento da densidade da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento	85
FIGURA 12. Comportamento da acidez total da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento.....	87
FIGURA 13. Comportamento da acidez total da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento	87
FIGURA 14. Comportamento da acidez volátil da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento.....	91
FIGURA 15. Comportamento da acidez volátil da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento.....	91
FIGURA 16. Comportamento da acidez fixa da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento.....	95
FIGURA 17. Comportamento da acidez fixa da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento	97
FIGURA 18. Histograma de freqüência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em Vidro e PP a 35°C, avaliadas quanto ao aroma. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente).....	113
FIGURA 19. Histograma de freqüência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PVCc e PVCb a 35°C, avaliadas quanto ao aroma. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente).....	113
FIGURA 20. Histograma de freqüência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PET à temperatura ambiente e a 35°C, avaliadas quanto ao aroma. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente).....	115

- FIGURA 21.** Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em Vidro e PP a 35°C, avaliadas quanto ao sabor. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente)..... 117
- FIGURA 22.** Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PVCc e PVCb a 35°C, avaliadas quanto ao sabor. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente)..... 117
- FIGURA 23.** Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PET à temperatura ambiente e a 35°C, avaliadas quanto ao sabor. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente)..... 119

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I. Fichas Sensoriais.....	137
ANEXO II. Resultados estatísticos das análises físico-químicas	141
ANEXO III. Cromatogramas	147
ANEXO IV. Seleção de Provedores.....	155

RESUMO

A aguardente de cana, quando maturada, apresenta melhora nas suas características de sabor e aroma, tornando-se menos seca e mais macia. Desta forma, pode ser vantajoso que o produto seja acondicionado em garrafas que apresentem uma certa permeabilidade ao oxigênio, favorecendo o envelhecimento na própria embalagem. Este trabalho teve como objetivo o estudo do envelhecimento da aguardente, acondicionada em garrafas plásticas de polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila biorientado e comum (PVCb e PVCc) e em garrafas de vidro, quanto à influência da embalagem na qualidade da bebida. A aguardente adquirida do comércio local, foi reacondicionada nas garrafas de plástico, mantidas à temperatura ambiente e a 35°C, e avaliadas quanto ao grau alcoólico, densidade, acidez total, volátil e fixa, quantificação de acetaldeído, acetato de etila, metanol, propanol, isobutanol e álcool isoamílico, sabor e aroma. As embalagens foram caracterizadas quanto ao peso, capacidade volumétrica, dimensão, espessura, integridade do fechamento, resistência à carga vertical, permeabilidade ao oxigênio, vapor de água e etanol. O grau alcoólico da aguardente envasada em garrafas de PP decresceu com o tempo de armazenamento, enquanto que nas amostras das garrafas de PET, PVCb e PVCc, aumentou. A bebida acondicionada em garrafas de vidro não apresentou diferença significativa. Nos valores de acidez total, houve uma tendência à elevação, inclusive na garrafas de vidro. Este acréscimo foi devido à acidez volátil, já que a acidez fixa permaneceu constante. Os compostos voláteis estudados não apresentaram alterações significativas ($p < 0.05$). No teste de diferença do controle as amostras acondicionadas a 35°C em garrafas de PP, PET e PVCc mostraram alterações significativas ($p < 0.05$) no aroma após 11 meses de acondicionamento e a envasada em garrafas de PVCb, após 15 meses. Em relação ao sabor, a diferença foi verificada na bebida acondicionada a 35°C, sendo que em PP ocorreu após 11 meses, PET após 13 meses e PVCc depois de

15 meses de armazenamento. Estas diferenças não foram detectadas no teste de aceitação. Todas as características estudadas cumpriram com os requisitos estabelecidos pela legislação após 17 meses de estudo. Pode-se concluir que as garrafas plásticas podem ser uma alternativa no envase de aguardente de cana já que além de permitirem que o produto permaneça estável por um tempo razoável de comercialização, são mais leves e resistentes a quebra, tornando o transporte mais econômico.

SUMMARY

Sugar cane liquor, when matured, presents improvement in taste characteristics and aroma, becoming softer and less dry. Thus, it can be advantageous to package the product in oxygen-permeable bottles, favoring the ageing inside the packaging. The objective of this work was to study the aging of the sugar cane liquor packaged in plastic bottles - polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl chloride (PVCb and PVCc) - and in glass bottles, concerning the effect of the packaging on the beverage quality. The sugar cane liquor, obtained in local market, was packed in plastic bottles and stored at room temperature and 35°C. During storage it was subjected to the following tests: alcoholic degree; total density; volatile acidity and fixed acidity; acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, n-propyl, isobutyl, isoamyl alcohol contents; and flavor and aroma. The packages were characterized in terms of weight, volumetric capacity, dimensions, thickness distribution, sealing integrity, vertical load resistance, oxygen, water vapor and ethanol permeability. The alcoholic degree of the cane liquor in PP bottles decreased with storage time, while in PET, PVCb and PVCc bottles, it increased. In the glass bottles, there was not significant difference of alcoholic degree with storage time. The total acidity tended to increase, including in the glass bottles, due to the volatile acidity, since the fixed acidity kept constant. The studied volatile compounds did not present significant changes ($p < 0.05$). In the Difference-from-Control test, the samples stored at 35°C in PP, PET and PVCc bottles presented significant changes ($p < 0.05$) in aroma after 11 months of storage, while the aroma of that packaged in PVCb bottles only changed significantly ($p < 0.05$) after 15 months. Concerning flavor, the difference was detected in the beverage stored at 35°C, after 11 months in PP, 13 months in PET and 15 months in PVCc. These differences were not detected by the acceptance test. All the properties studied followed to requirements established by legislation after 17 months of storage. It may be concluded that the plastic bottles may be an alternative way to package sugar cane liquor, since they allow the product to be stable for a certain time,

besides being lighter and more break resistant than glass bottles, making the transport more economical.

1 - INTRODUÇÃO

A aguardente de cana surgiu na cidade de Santos - SP, em 1543, durante o período colonial. Fazia parte da atividade açucareira, participando da relação comercial que levava açúcar à Europa e aguardente e fumo à África, de onde escravos eram trazidos para a colônia. O processo utilizado na fabricação era artesanal, os estabelecimentos produtores encontravam-se no meio rural e assim permaneceram até a Segunda Guerra Mundial. O produto ficava armazenado nos engenhos, em tonéis, o que provocava o envelhecimento do produto, tornando-o mais macio, ou seja, havia o desenvolvimento de aromas responsáveis pelo *bouquet* característico da aguardente envelhecida. Com o fim da guerra, a demanda aumentou e começaram a surgir empresas dedicadas à produção industrial de aguardente de cana. Atualmente, grandes destilarias produzem aproximadamente 20.000 litros por hora e operam 24 horas por dia durante 180 dias ou mais, em função da produção anual de cana de açúcar (YOKOYA, 1995).

É um mercado que desconhece crises setoriais e consegue manter a produção, distribuição e consumo em harmonia quase perfeita e sempre em expansão. O consumo de aguardente de cana no Brasil em 1998, foi de 1055 milhões de litros, contra 227 milhões de litros dos demais destilados e 206 milhões do vinho. A estimativa para o ano 2005 é que o consumo brasileiro de aguardente, aumente para 1219 milhões de litros, o que significa um aumento de aproximadamente 16% (MADI *et al.*, 1998).

Devido ao grande número de produtores e à falta de fiscalização das vendas, só se pode estimar o mercado total. O mercado para aguardente engarrafada é dividido em dois segmentos: o popular, que é acondicionado em garrafas de 600ml, similar às garrafas de cerveja, e o prêmio, que responde por 30% do mercado total, e é acondicionado em garrafas de 970ml ou 1 litro e

normalmente paga impostos. A maior parte da aguardente, 91,2%, é acondicionada em garrafas de vidro. Cabe à lata e ao plástico, uma pequena porcentagem do mercado, 5,8 e 3%, respectivamente (DATAMARK, 1996).

A embalagem plástica que primeiro surgiu no mercado nacional, foi o policloreto de vinila (PVC), há 30 anos. No estado amorfo, este material apresenta fragilidade, entretanto, quando biorientado, permite uma melhora do desempenho. Ainda assim, quando comparado com o polietileno tereftalato (PET), apresenta desvantagens, já que a utilização do PET biorientado permite economias sensíveis no peso, variando de 10 a 20%. Além disso, o gargalo das garrafas de PET apresenta uma melhor precisão dimensional que garante uma boa vedação da tampa (CAPORRINO & POUPART, 1993).

No Brasil, a introdução do PET como alternativa para a embalagem de vidro iniciou-se em 1988, com os refrigerantes carbonatados, mas sua aplicação se estendeu para outros segmentos e está em freqüente ascensão. Para bebidas alcoólicas não é novidade, visto que já vem sendo utilizado em vários países, no acondicionamento de vinho (OUGH, 1987 e FAVA *et al.*, 1991), vodcas (FAULKNER, 1994), uísques, gin (AYLOTT & MACLACHLAN, 1986) e cervejas (OAG & WEBB, 1984).

Além das características particulares de cada material plástico, a preferência pode estar também associada à região geográfica. No Sul do Brasil, o plástico utilizado na confecção de garrafas de aguardente, tem sido o polipropileno, devido a influência de indústrias regionais produtoras desta embalagem.

Na fabricação da aguardente, durante o processo de fermentação do caldo de cana, além do etanol e dióxido de carbono, ocorre a formação de compostos secundários responsáveis pelas características da bebida.

Mesmo que a fermentação e a destilação do caldo de cana tenham sido conduzidas de forma técnica correta, e o destilado apresente as características dentro das especificações legais, sensorialmente pode não corresponder às expectativas, em razão do elevado teor alcoólico e presença de substâncias de aroma e sabor desagradáveis (LIMA, 1992). Desta forma, é de extrema importância o período de envelhecimento da aguardente, onde ocorrem reações como oxidação e esterificação, que reduzem a concentração alcoólica e tornam o produto do ponto de vista sensorial, significativamente melhor (CARDELLO & FARIA, 1998a).

Um problema encontrado no produto envelhecido, é a dificuldade de distinguir as reações que ocorrem somente entre os componentes do destilado, das que envolvem tanto os componentes do destilado quanto os do barril de madeira (REAZIN, 1981).

No Brasil, ao contrário da Europa, não existem normas que exijam a comercialização de destilados somente após o seu envelhecimento em barril de madeira (PINTO, 1988). A indústria então, envasa e comercializa o produto recém destilado. Dessa forma, espera ser vantajoso que o produto seja acondicionado em garrafas que apresentem uma certa permeabilidade ao oxigênio, permitindo o contato deste com a bebida e favorecendo o processo de envelhecimento na própria embalagem.

As garrafas plásticas, além desta permeabilidade, possuem outras vantagens em relação às de vidro. A sua utilização resulta em redução de quebras e eliminação quase total dos níveis de ruído nas engarrafadoras, fim dos problemas de quebra durante a movimentação e o empilhamento nos supermercados e economia no transporte, visto que o plástico pode ser até quinze vezes mais leve que o vidro e, portanto, mais fácil e barato de transportar. O consumidor que escolhe a aguardente envasada em plástico leva mais volume por menor preço de

vasilhame, sem se preocupar com o retorno e com o inconveniente de achar objetos estranhos dentro das garrafas (LUISI, 1985).

A proposta deste trabalho foi o estudo comparativo do envelhecimento da aguardente de cana acondicionada em garrafas plásticas (Polietileno Tereftalato, Policloreto de Vinila e Polipropileno) e em garrafas de vidro, quanto a influência da embalagem sobre a qualidade sensorial, bem como estabelecer uma relação entre as diferentes características das embalagens sobre o envelhecimento da aguardente de cana e sua aceitação comercial pelos consumidores.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Aguardente de cana

2.1.1 - Definição e composição

O decreto nº 2314 de 04 de setembro de 1997 define aguardente de cana como a bebida com graduação alcoólica de 38 a 54% em volume, a 20°C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, podendo ser adicionado de açúcares até seis gramas por litro. Destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar é o produto com graduação alcoólica superior a 54 e inferior a 95% em volume, a 20°C, obtido pelo processo de destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar (BRASIL, 1997).

O etanol é o principal componente das bebidas destiladas, vindo em seguida os compostos secundários ou impurezas voláteis, os quais conferem às aguardentes as características que lhes são peculiares. Os compostos secundários são constituídos principalmente pelos ácidos, aldeídos, álcoois superiores e ésteres. (ALMEIDA & BARRETO, 1974).

Segundo o decreto 2314 (BRASIL 1997), as impurezas totais voláteis não podem ser inferiores a 200mg/100ml de álcool anidro, devendo seguir os limites máximos indicados na *Tabela 1*. Além disso, o teor máximo de metanol permitido é 0.25ml/ 100 ml de álcool anidro.

TABELA 1. Limites máximos das impurezas voláteis em aguardente de cana.

Compostos	g/100ml de álcool anidro
acidez volátil em ácido acético	0.150
ésteres em acetato de etila	0.200
aldeídos em aldeído acético	0.030
furfural	0.005
álcoois superiores	0.300

Fonte: Brasil, 1997

2.1.2 - Produção

A matéria prima utilizada na produção de aguardente de cana, é a cana de açúcar (*Saccharum officinarum*), que pode ser de diferentes variedades. Os colmos de cana-de-açúcar em estágio ideal de maturação, sádios, recém-cortados e livres de matérias estranhas são considerados matéria prima de boa qualidade, ideal para a produção de aguardente de cana (VARGAS & GLÓRIA, 1995).

Após a extração, que é feita através de uma moagem, o caldo deve ser fermentado. Para que esta operação tenha maior sucesso, este primeiramente é preparado de forma que a concentração de sólidos solúveis seja aproximadamente 16%. O teor de álcool formado é proporcional a quantidade de açúcar, que quando aumenta excessivamente pode impedir que as leveduras continuem a fermentação (YOKOYA, 1995).

Esta solução, conhecida por mosto, é transferida para a dorna, recipiente onde ocorrerá a principal etapa da produção de aguardente de cana, a fermentação. O açúcar e outros componentes do mosto são transformados em álcool etílico, gás carbônico e outros produtos responsáveis pela qualidade e defeito do produto (YOKOYA, 1995). O tipo e a qualidade do microrganismo utilizado como fermento é responsável pelos componentes secundários produzidos e suas proporções (VARGAS & GLÓRIA, 1995).

O líquido resultante após o processo fermentativo, é denominado vinho e possui uma composição complexa, apresentando componentes sólidos, líquidos e gasosos. Os componentes líquidos são basicamente água e etanol e somam 99% do total, sendo que o etanol compreende 5 a 10% em volume. Ainda estão presentes outros compostos orgânicos, em menores proporções, que são denominados congêneres (YOKOYA, 1995). Os componentes sólidos são os açúcares não fermentados, substâncias nitrogenadas (aminoácidos, peptídeos, proteínas e ácidos nucleicos), pectinas, células de leveduras e de bactérias e minerais. O componente gasoso principal é o gás carbônico (BOZA & HORII, 1999). A destilação do vinho fornece duas frações: o flegma e a vinhaça. O flegma é uma mistura hidroalcoólica onde estão os compostos voláteis do vinho, enquanto que a vinhaça é composta pelos componentes não voláteis.

Em função do grau de volatilidade, o destilado é dividido em três frações distintas. Os produtos recolhidos na primeira fração do condensado, denominada "cabeça", são os de menor ponto de ebulição que o álcool, representados por ésteres e diferentes aldeídos. A próxima fração obtida é a que contém a menor quantidade de impurezas voláteis, como ácidos, álcoois superiores, furfural e outros e é conhecida como "coração". E por último, a "calda", constituída de produtos menos voláteis que o álcool (YOKOYA, 1995).

Em alambiques pequenos, o produto obtido após a destilação é colocado em tonéis de madeira, geralmente de carvalho, para que ocorra o envelhecimento ou cura da aguardente. Já na indústria, este produto é padronizado, adoçado e engarrafado.

2.1.3 - Envelhecimento

Por razões não esclarecidas, as aguardentes recém destiladas são sempre de sabor seco e ardente, embora apresentem características específicas em consequência de vários fatores, tais como: composição do mosto original,

processos e ocorrências da fermentação desse mosto, proporção e natureza dos microrganismos presentes durante a fermentação. Independente destas particularidades, quando a bebida é posta para descansar após a destilação, pode-se notar uma melhora nas suas características de gosto e aroma. Possivelmente, uma série de reações e condensações dos diversos componentes ocorram, tornando a bebida menos seca e mais macia (VALSECHI, 1962).

A maturação da aguardente de cana não é uma prática normal no Brasil (YOKOYA, 1995). O alto custo da madeira, geralmente o carvalho importado, o grande número de recipientes necessários, a imobilização prolongada de capital de giro sob a forma de estoque de bebidas e de vasilhames e o espaço necessário, levam as indústrias a comercializar a aguardente recém destilada, apenas com adição de açúcar (CAVALCANTI *et al.*, 1978). Por esta razão, não possui os componentes mais aromáticos que são encontrados naquelas bebidas produzidas de forma artesanal, onde permanecem envelhecendo em tonéis por um período prolongado (NOVAES, 1998).

Alguns trabalhos têm sido publicado sobre o envelhecimento de bebidas alcoólicas destiladas, sobretudo o uísque. Como a aguardente pertence à mesma classe do uísque, conhaque e tequila (NOVAES, 1997), é aceitável que se faça uma relação entre os processos de maturação. Esta classificação é baseada justamente no fato dessas bebidas adquirirem seu sabor característico após um certo período de estocagem (VARNAN & SUTHERLAND, 1994).

O mecanismo de envelhecimento das bebidas alcoólicas destiladas é pouco conhecido. Sabe-se que o desenvolvimento do aroma e sabor é resultante de transformações lentas e relativamente independentes, que somadas dão origem às propriedades características de cada bebida, após alguns anos de envelhecimento (YOKOYA, 1995). Não está claro se estas transformações são todas devido às mudanças químicas na bebida ou se algumas podem ser causadas por mudanças físicas (PIGGOTT *et al.*, 1992). É certo que ocorrem reações químicas, onde

alguns compostos são formados, enquanto outros, de odores desagradáveis desaparecem (NYKÄNEN & NYKÄNEN, 1994).

Considerando a dificuldade de se obter informações sobre a aguardente, algumas características da maturação de uísque, descritas por NISHIMURA & MATSUYAMA (1989), podem ser consideradas:

1. O período de estocagem varia de alguns anos a mais de 10 anos;
2. As diferenças de qualidades sensoriais (sabor e aroma) entre o produto envelhecido e o não envelhecido são geralmente muito significantes;
3. Há perda de etanol e água por evaporação através dos poros da madeira;
4. A qualidade varia entre tonéis, porque a velocidade de maturação e a qualidade do produto é afetada pelo teor alcoólico e o tipo de bebida, tamanho, natureza e tratamento prévio dado aos tonéis, bem como a temperatura e a umidade relativa do ambiente de maturação;
5. Como o mecanismo de maturação não está bem definido, não existe um índice químico ou físico que indique o seu progresso.

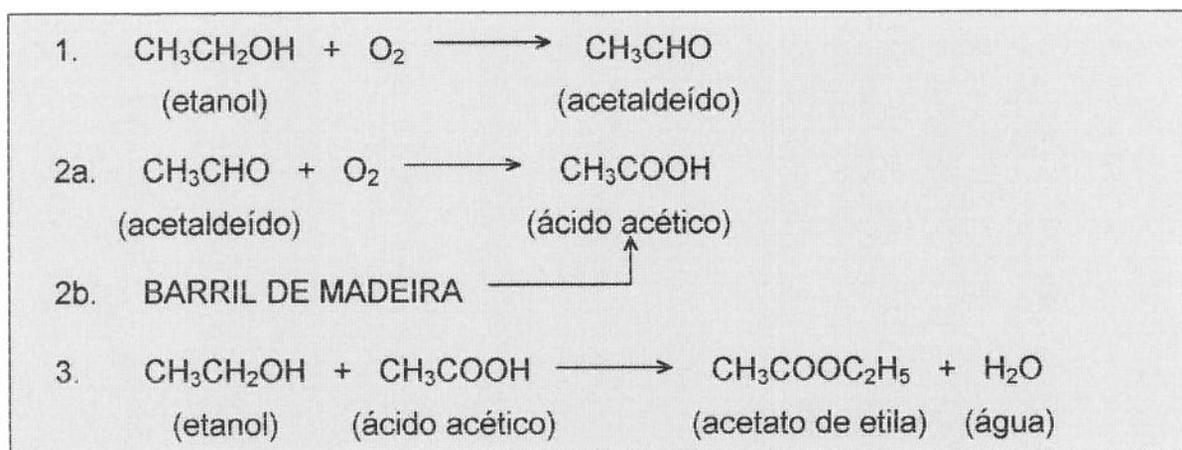
REAZIN (1981) afirmou que para estabelecer a relação entre as várias reações responsáveis pela maturação, é necessário determinar: os congêneres que estão envolvidos no processo, as reações que envolvem somente componentes do destilado e as que envolvem além destes, os compostos da madeira do barril.

Acredita-se que a extração e subsequente transformação de compostos do barril de madeira, é de primordial importância no sabor final da bebida (MOSEDALE & PUECH, 1998). A formação de aldeídos aromáticos (vanilina e siringaldeído) está baseada na interação lignina-etanol (NISHIMURA *et al.* 1983). O nível de açúcar também foi estudado, e as análises mostram que pentoses e hexoses, assim como o glicerol, estão presentes na bebida envelhecida em tonéis (BLACK & ANDREASEN, 1974). Outros congêneres também são formados durante a maturação como a β -metil- γ -octalactona ou lactona do carvalho, vários

ácidos dicarboxílicos, esteróis, em particular β -sitosterol e os taninos. Mais trabalhos são necessários para elucidar os mecanismos químicos pelos quais estes congêneres são formados. A presença das lactonas do carvalho, é de particular interesse, já que suas propriedades organolépticas têm grande efeito na qualidade do uísque, que podem ser melhoradas na presença de furfural (REAZIN, 1981).

Os poros do barril de madeira, também permitem que certas reações oxidativas ocorram pela permeabilidade ao oxigênio, produzindo alguns compostos que, em parte, afetam a composição da aguardente. É quase certo que estas reações aconteçam, mas é difícil provar até que ponto elas ocorrem (ONISHI *et al.*, 1977).

REAZIN *et al.* (1976) e REAZIN (1981) sugeriram que alguns congêneres são formados a partir da oxidação de etanol em ácido acético para produção de acetato de etila, conforme a *Figura 1*.



Fonte: REAZIN, 1981

FIGURA 1. Mecanismo de transformação de etanol durante o envelhecimento

Adicionou-se uma pequena quantidade de etanol-1- ^{14}C (radioativo) a um destilado, e este, foi analisado durante 56 meses. Os congêneres foram isolados, e a quantidade de carbono radioativo presente, determinada. Congêneres que continham carbono radioativo, deviam, pelo menos em parte, ter sido originado do

etanol. Os que aumentavam de concentração, mas não continham carbono radioativo, deveriam ter sido formado por interação de congêneres ou por componentes da madeira e suas interações. Nos ácidos fixos e álcoois superiores, a radioatividade não aumentou com o tempo, portanto, a presença destes congêneres não foi associada ao etanol. O ácido acético, o acetaldeído e o acetato de etila, apresentaram radioatividade, que aumentavam com o tempo, de onde se concluiu que foram formados a partir do etanol. Porém, a atividade do ácido acético foi menor que a do etanol, indicando que mais ácido acético, se não a maioria, foi formado de outras fontes (REAZIN *et al.*, 1976). NISHIMURA *et al.* (1983) demonstraram que o extrato do barril de madeira é indispensável para oxidação de etanol a acetaldeído.

A possibilidade de trocas gasosas através da madeira, além de permitir a oxidação, favorece também a evaporação da água e do álcool. Assim, o envelhecimento causa alterações do volume e da concentração de etanol e tem, portanto, importante papel na elaboração de uma bebida suave, de sabor e odor agradáveis e harmônicos (FARIA, 1995b). YOSHIZAWA *et al.* (1981) verificaram a evaporação de compostos, através do barril, durante um ano de estocagem. Esta perda foi superior a 32% de acetaldeído, 12,7% de etanol, 10,6% de n-propanol, 10,5% de acetato de etila, 5,2% de álcool isoamílico e 1% de ácido acético. Por outro lado, REAZIN (1981), verificou um aparente aumento dos álcoois superiores, o qual atribuiu a perda por evaporação do etanol durante o envelhecimento, isto é, um aumento na concentração aparente.

Estudos da maturação de uísque demonstraram que a porcentagem de não-álcoois (ácidos, ésteres, furfural, sólidos e taninos) aumenta durante o processo de envelhecimento. Exceto os ésteres, a maior velocidade de mudança na concentração de congêneres ocorre durante o primeiro ano de maturação. Os ésteres são formados a uma velocidade mais ou menos constante (BALDWIN & ANDREASEN, 1974; REAZIN, 1981).

Um aumento nos ésteres totais em destilados alcoólicos é principalmente devido ao aumento de acetato de etila. Outros ésteres presentes, como acetatos de isoamila, n-hexila e β -fenitila diminuem significativamente de concentração durante o envelhecimento (ONISHI *et al.*, 1977). PIGGOTT *et al.* (1992) associaram alguns ésteres etílicos a características não desejáveis de sabor, e sugeriram que a adição de materiais derivados da madeira aumenta a solubilidade destes ésteres, reduzindo seus efeitos no aroma, isto é, ocorre a diminuição da concentração no espaço vazio dos recipientes (*headspace*).

O processo de envelhecimento não confere qualquer coloração. A formação de cor é fruto da dissolução de substâncias químicas da madeira onde a aguardente de cana foi acondicionada, ou de substâncias químicas adicionadas ao produto destilado (LIMA NETO & FRANCO, 1994).

Além das reações químicas, pode também haver mudança nas propriedades físicas. Uma estrutura física de moléculas de etanol e água, tem sido relatada como redutora da pungência e aumento da suavidade (MOSEDALE & PUECH, 1998). NISHIMURA & MATSUYAMA (1989) afirmaram que moléculas de etanol e água sofrem interação através de pontes de hidrogênio que causam desenvolvimento de sabor suave. Essa interação é maior à medida que a temperatura aumenta.

2.1.4 - Alterações na aguardente de cana durante o envelhecimento

Para avaliar o envelhecimento da aguardente de cana acondicionada, deve ser realizado um acompanhamento das características que possam sofrer mudanças, isto é, aquelas provenientes das reações que envolvem somente os compostos do destilado.

Composição volátil

Durante o envelhecimento, há alteração na composição volátil. A combinação de álcoois e ácidos resulta num aumento da concentração de ésteres. ONISHI *et al.* (1977) verificaram, por método químico, que o aumento no teor de ésteres é devido quase completamente ao acetato de etila. Devido ao excesso de etanol, era de se esperar que todo ácido acético fosse esterificado, o que não ocorre. Este fato pode ser explicado pela presença de água, que evita que o equilíbrio mude a direção completamente para a formação de acetato de etila. Portanto, ésteres são formados por um sistema dinâmico, influenciado pela concentração de ácido acético, etanol e água. Então, a perda de água por evaporação e/ou um aumento na concentração de ácido acético, causará um aumento na formação de acetato de etila (REAZIN *et al.*, 1976).

A concentração de acetaldeído aumenta com o tempo de envelhecimento (REAZIN, 1981), e assim, como os ésteres, aumenta linearmente durante o período de maturação NISHIMURA & MATSUYAMA, 1989).

A proporção de álcoois superiores também deve ser alterada. A mudança no teor alcoólico pode causar alterações nas concentrações aparentes dos álcoois superiores. REAZIN *et al.* (1976) verificaram que um aumento na concentração de n-propanol, deve estar associado à decomposição de lignina ou tanino, constituintes da madeira. Além disso, pode haver perda por evaporação destes álcoois superiores.

Grau alcoólico e densidade

Etanol e água são perdidos durante a maturação por difusão através das paredes dos recipientes, e subsequente evaporação (NISHIMURA & MATSUYAMA, 1989). Esta evaporação resultará na diminuição do volume e, conseqüentemente, na alteração do grau alcoólico e da densidade. A alteração pode ser obtida

elevando ou diminuindo o teor de álcool, dependendo da preferência de difusão (álcool ou água) no material estudado (VALSECHI, 1962).

O conteúdo de álcool nas bebidas aumenta durante o envelhecimento em barril de madeira quando a umidade relativa varia de baixa a moderada, enquanto que em alta umidade relativa, o teor alcoólico diminui (OHNISHI *et al.*, 1977). PHILP (1989) mostrou que a perda de etanol em uísque armazenado em barril de madeira, depende da temperatura. Em 8 anos a perda foi de 11% a 3°C, 15% a 9°C e 22% a 17°C. A umidade também afetou significativamente o volume e o teor alcoólico do destilado maturado. Em ambiente com 56% de umidade relativa, o teor alcoólico é 5,8% (v/v) superior em comparação com outro de 90% de umidade relativa. O aroma e sabor não mostraram variações consistentes.

Utilizando armazenagem em diferentes temperaturas e umidades relativas por 3 anos, DUNCAN e PHILP (1966) observaram que a umidade alterou o teor alcoólico do produto, causando diferença de 1,74% (v/v) entre as condições extremas. Os testes sensoriais não conseguiram diferenciar as bebidas.

AYLOTT & MACLACHLAN (1986) verificaram aumento de 1% (v/v) no grau alcoólico após um ano de acondicionamento de uísque em garrafas de PET com capacidade para 50ml em temperatura ambiente.

Acidez

A acidez varia durante o envelhecimento, aumentando numa fase em consequência da oxidação de acetaldeído a ácido acético, e diminuindo em outra, pela reação de esterificação (VALSECHI, 1962). Os ácidos, quase que em sua totalidade, são constituídos por ácido acético. Eles estão presentes em pequenas concentrações na bebida recém-destilada, mas aumentam rapidamente durante o primeiro ano de estocagem no barril (ONISHI *et al.*, 1977). A concentração de

ácidos fixos também aumenta, mas este aumento se deve provavelmente ao barril de madeira (REAZIN, 1981).

Interações sensoriais

As diferenças de qualidades sensoriais (sabor e aroma) entre a aguardente de cana envelhecida e a não envelhecida são extremamente significantes (VALSECHI, 1962; YOKOYA, 1995; CARDELLO & FARIA, 1998b; SILVA JÚNIOR *et al.*, 1998).

Para a realização de análise sensorial de bebidas destiladas, com alto teor alcoólico, normalmente se faz uma diluição a 22 ou 23% de etanol por volume com água (HARDY & BROWN, 1989, PERRY, 1989), o que freqüentemente resulta em uma solução turva. As diluições afetam extremamente a solubilidade de compostos como ésteres etílicos, que são menos solúveis em água que em etanol. Estes ésteres etílicos possuem um grupo polar na frente, e uma cadeia de hidrocarbonetos na cauda e podem formar aglomerados visíveis na solução diluída. É possível que os aglomerados formados solubilizem outros congêneres, podendo afetar a percepção de muitos outros componentes (PIGGOTT *et al.*, 1994).

2.2 - Materiais para acondicionamento

O grupo de materiais usados em garrafas para bebidas inclui vidro, plástico, cerâmica, papel e metal (AYLOTT & MACLACHLAN, 1986). No engarrafamento de aguardente de cana utiliza-se principalmente a garrafa de vidro (ANON, 1993), mas algumas indústrias já fazem uso das garrafas plásticas e das latas de alumínio.

Uma embalagem deve conter o produto, protegê-lo do ambiente e manter suas qualidades de forma eficiente. No caso dos materiais poliméricos, estas funções dependem de suas propriedades mecânicas, de barreira e da

compatibilidade com o produto. Estes, dependem da estrutura do polímero e das mudanças que ocorrem devido a interação com o produto (HALEK, 1988).

2.2.1 - Vidro

Antigamente, para o acondicionamento e transporte de bebidas, usava-se em todo o mundo, os barris de madeira nobre, selecionada e devidamente tratada. Quando o homem dominou a técnica da produção de garrafas de vidro, ela se tornou uma embalagem adequada para o transporte e acondicionamento, por não reagir com o conteúdo (LIMA, 1992).

Fisicamente, o vidro é um líquido super-resfriado de alta viscosidade e, quimicamente é uma mistura de óxidos inorgânicos de diferentes composições. A maioria dos recipientes é do tipo soda-cal-sílica. Geralmente, consistem de 70-75% de silicato de sódio e cálcio, 6-12% de óxido de cálcio e magnésio e pequena quantidade de alumínio, bário e outros óxidos metálicos. Os materiais são misturados com *cullet*, ou vidro triturado de recipientes quebrados ou defeituosos, e a mistura é fundida num forno à aproximadamente 1500°C (KAREL, 1975). As principais características das garrafas de vidro são (KAREL, 1975; KELSEY, 1989; LIMA, 1992; ANON, 1993):

- Inerte, não reage com o conteúdo,
- Relativa resistência mecânica, resiste a carga vertical, possibilitando o empilhamento,
- Retornável e reciclável,
- Facilmente limpas e sanitizadas, não dificultando o retorno,
- Boa moldabilidade,
- Total transparência, permitindo ao consumidor avaliar o que está comprando,
- impermeável, não permitindo trocas gasosas com o macroambiente, exceto pelo sistema de fechamento.

O maior problema do vidro é a fragilidade dos recipientes finais, que têm uma pequena fração da possível resistência. Isto porque as condições de superfície não podem ser mantidas no nível requerido para máxima resistência. Como consequência, as paredes precisam ser mais espessas e, portanto, as embalagens tornam-se mais pesadas (KAREL, 1975; KELSEY, 1989).

Vantagens econômicas, levam o produtor a investir em tecnologia a fim de reduzir o peso da embalagem, sem com isso, diminuir sua resistência. Utiliza-se uma técnica de cobertura, através da qual, a resistência ao choque aumenta em mais de 50%. Isso proporciona maior nível de ruído, sem alterar as linhas de enchimento. Além disso, tornam-se mais resistentes aos desgastes provocados por atritos entre as garrafas (ANON, 1993).

A indústria do vidro, tem sido afetada pelo aumento no custo do material e energia, além de ganhar um sério competidor, o plástico. O envase de aguardente de cana ainda é predominantemente feito em garrafas de vidro, mas o PET já começou a surgir como embalagem para aguardente "prêmio", como mostra a *Tabela 2*.

TABELA 2. Consumo de embalagem para aguardente de cana "prêmio"

Material	Conteúdo (ml)	Unidades (10 ⁶)	Litros (10 ³)	%
vidro retornável	970	57.0	255939	71.6
	1000	21.4	91792	25.7
PET	1000	5.1	5128	1.4
vidro não retornável	980	3.9	3851	1.1
	1000	0.6	590	0.2

Fonte: DATAMARK, 1996

2.2.2 - Policloreto de vinila – PVC

Os plásticos têm tendência de substituir o vidro, por razões econômicas (peso e energia) e práticas (resistência aos choques, espaço ocupado). Entre os plásticos, o PVC foi o primeiro material a se impor há aproximadamente 30 anos (ANON, s.d.).

Diferentes materiais de embalagem têm sido estudados para uso em garrafas de bebidas destiladas, em substituição ao vidro. O PVC é um deles (MARTINO, 1999).

Quando comparado ao vidro, o PVC apresenta as seguintes características, (ALVES & PADULA, s.d.; KAREL, 1975):

- permeabilidade baixa ao oxigênio,
- baixa barreira ao vapor de água,
- boa resistência a produtos químicos,
- baixa resistência a solventes,
- boa transparência e brilho,
- menor peso.

O processo de transformação do PVC em garrafas pode ser através de extrusão - sopro ou injeção - sopro. No processo de extrusão - sopro, inicialmente a massa extrusada forma um tubo que é freqüentemente conhecido como *parison*, e pode também ser obtido em multi-camadas quando se utiliza a coextrusão. Após a formação do *parison*, o molde da garrafa se fecha comprimindo a parte inferior do tubo, estabelecendo assim o fundo da garrafa. A partir daí, ocorre a injeção de ar fazendo com que haja a moldagem da garrafa no formato desejado. As garrafas obtidas por este processo geralmente não apresentam uniformidade na distribuição de espessura das paredes e o acabamento da boca não é muito bom (FINCH, 1992).

A moldagem por injeção - sopro inicia-se com a injeção de uma pré-forma. Neste estágio formam-se o gargalo e a rosca da garrafa que possuem melhor estabilidade térmica e conferem maior hermeticidade a embalagem, quando comparadas às produzidas por extrusão - sopro. Na etapa seguinte, a pré-forma é reaquecida e estirada no sentido longitudinal e posteriormente soprada nos sentidos radial e longitudinal, adquirindo a forma final desejada de garrafas com biorientação. (FINCH, 1992). Este processo melhora o desempenho mecânico e a transparência das embalagens (ALVES & PADULA, s.d.), além de melhorar a barreira ao oxigênio e vapor de água, como resultado do tratamento que reduz a fase amorfa e a distância entre os cristais (HALEK, 1988).

RYDER (1983) avaliou a utilização do PVC em garrafas para destilados, e mostrou a não aceitação para aroma e sabor, além de possuir permeabilidade ao vapor de água, permitindo sua evaporação e como consequência, o aumento do grau alcoólico.

Em diversos países existe hoje esforços para limitar o uso do PVC, devido a razões ambientalistas. Apesar das vantagens técnicas e econômicas, o setor de embalagens tem apresentado uma tendência a diminuição de sua fatia para este material (HELLBR JGGE, 1992).

Ainda assim, o uso do PVC em garrafas de bebidas alcoólicas continua sendo possível, contanto que (RYDER, 1983):

- seja aceitável em sabor e aroma,
- tenha aprovação da legislação e aceitáveis propriedades de barreira, no mínimo comparável ao PET,
- possua preço competitivo com o vidro e o PET.

2.2.3 - Polietileno tereftalato - PET

Conhecido como poliéster, o PET teve seu uso industrial iniciado em fibras têxteis e tornou-se conhecido após a Segunda Guerra Mundial. No final da década de 50, teve início a produção de filmes extrusados e estirados biaxialmente com utilização, entre outras, na indústria de embalagem. Em 1973, com a crise do petróleo, houve aumento no custo da fabricação do vidro (energia consumida) o que trouxe benefícios também a outros plásticos, usados em segmentos que não requeriam a resistência do PET (LUISI, 1985).

É um dos materiais de maior sucesso nas últimas décadas. Além do mercado de bebidas carbonatadas, vem sendo utilizado para diversos produtos, incluindo o vinho, a cerveja e as bebidas alcoólicas (SARANTÓPOULOS, 1989).

O PET é originado da reação direta (esterificação) do ácido tereftálico com o etileno glicol, formando o monômero (bis- β -hidroxietil-tereftalato), policondensado em um polímero de cadeia longa, onde a reação de esterificação produz, pela eliminação de moléculas de água, os passos para a policondensação, sob alto vácuo, e onde uma molécula de glicol é liberada cada vez que a cadeia aumenta em comprimento pela repetição de uma unidade. Com o aumento da cadeia, crescem o peso molecular, a viscosidade de fusão e outras características associadas com aumento de resistência (LUISI, 1985).

Quando submetido ao processo de injeção - estiramento e sopro com biorientação, o PET apresenta as seguintes características, que o fazem compatível para o acondicionamento de bebidas alcoólicas (LUISI, 1985; SARANTÓPOULOS, 1989; PAVIANI, 1992; ANON, s.d.):

- reduz a permeabilidade ao oxigênio,
- excelente resistência ao impacto,
- boa rigidez e estabilidade à deformação,

- transparência e brilho,
- é inerte, apresenta resistência química, além da inércia diante de ácidos, bases e vários solventes,
- reciclável, com aplicação na indústria têxtil e automobilística,
- permite a obtenção de embalagem com baixo peso.

Nos últimos anos, avaliações do uso de PET no acondicionamento de diferentes bebidas alcoólicas foram realizadas (OAG & WEBB, 1984; AYLOTT & MACLACHLAN, 1986; OUGH, 1987; FAVA *et al.*, 1991; FAULKNER, 1994).

RYDER 1983, relatou a adequação da resina para garrafas de bebidas destiladas:

- A bebida permanece aceitável em odor e sabor, sendo considerada conveniente na retenção do produto,
- Aceitável perda de álcool. A velocidade de difusão através das paredes é baixa e comparável ao PVC
- Aceitável aumento do teor alcoólico, em consequência da perda de água, também comparável ao PVC.

AYLOTT & MACLACHLAN (1986) acondicionaram uísque e gin em garrafa miniatura (50ml) de PET e vidro. A velocidade da perda de peso foi aproximadamente duas vezes maior para o PET, significando uma diminuição de 2,4% do peso, juntamente com um aumento de 1% (v/v) no teor alcoólico após um ano de acondicionamento. Concluíram que este fato se deve pela perda preferencial de água em relação à perda de álcool através das paredes. A perda de peso nas garrafas de vidro ocorreu somente através tampa da garrafa.

O vinho, após 6 meses de acondicionamento em garrafas de PET, apresentou mudanças nas qualidades sensoriais. O SO₂ livre diminuiu mais em garrafas de PET que nas de vidro, assim como a perda de peso, também foi maior

no plástico devido à difusão. Foi concluído que as diferenças sensoriais poderiam ser resultantes da penetração de oxigênio através das garrafas de PET ou de mudanças no sabor pela migração de compostos do plástico para o vinho. Com base nos resultados obtidos neste experimento, um novo teste foi realizado utilizando garrafa de PET e garrafas de vidro com uma tira de PET de mesma área superficial da garrafa de PET no seu interior e outra sem a tira. O vinho acondicionado na garrafa de vidro com a tira de PET apresentou-se idêntico ao estocado em vidro sem a tira de PET, de onde concluiu-se que o material da embalagem (PET) não adicionou nenhum aroma ou sabor detectável sensorialmente (OUGH, 1987).

No Canadá, garrafas de vidro tradicionalmente usadas para vodca *Smirnoff*, estão sendo trocadas por garrafas de PET. Ao contrário de outros países, onde há uma conotação que vidro é sinônimo de *premium* e que o uso do PET degrada o produto, neste país, a aceitação pelos consumidores tem sido grande devido a sua leveza e facilidade de manuseio (FAULKNER, 1994). O elevado consumo dessa bebida, nesse país, em casas noturnas levou ao lançamento de uma embalagem de 1,75l que veio facilitar o manuseio das garrafas no preparo de bebidas.

2.2.4 - Polipropileno

O polipropileno (PP) pode ser considerado um polímero contendo várias moléculas de propileno (BRISTON & KATAN, 1974a). Entretanto, não é utilizado quando o produto requer uma embalagem com alta barreira a gás, principalmente, CO₂ (SUBRAMANIAN, 1989).

A compatibilidade organoléptica da bebida com a garrafa é muito importante, já que a embalagem não deve afetar o sabor e aroma do produto. Testes acelerados de contato de uísque com garrafas plásticas foram realizados, mantendo o material de embalagem em contato com pequena quantidade da bebida. O aspecto sensorial foi verificado através de teste triangular, utilizando uma

amostra padrão para contraste, além de mudanças no pH, traços de metais e concentração dos principais congêneres. Observou-se que nas poliolefinas, entre elas o PP, as bebidas podem sofrer perda de ésteres de ácido graxos. Estes compostos são absorvidos na superfície dos plásticos e, apesar de por si só significarem pequena mudança organoléptica, este efeito pode estar associado com a perda das características sensoriais da bebida. Estas mudanças não foram observadas em uísque acondicionado em garrafas de PET, onde a compatibilidade do produto com a embalagem foi concluída (AYLOTT & MACLACHLAN, 1986).

2.2.5 - Permeabilidade e barreira aos gases

Os alimentos geralmente estão sujeitos a deterioração na qualidade por exposição a quantidades críticas de oxigênio, umidade e perdas de componentes essenciais, como por exemplo, os compostos voláteis característicos de cada produto. A proteção do produto quanto às trocas de gases e vapores com o ambiente depende da integridade da embalagem, incluindo selos e tampas e da permeabilidade do próprio material. Gases e vapores podem permear através do material por poros macroscópicos ou microscópicos ou podem difundir-se por um mecanismo molecular, conhecido como "difusão ativada" (KAREL, 1975).

Embalagens metálicas e de vidro possuem taxas de permeabilidade muito baixas para serem significativas (KAREL, 1975). Já os materiais plásticos não são barreiras completas aos gases e vapores, por apresentarem defeitos, porosidade e espaços intermoleculares. O processo de permeação através dos espaços intermoleculares ocorre em três etapas: absorção, difusão e dessorção (GARCIA *et al.*, 1989).

Teoria da permeabilidade

A permeação é o transporte de substância através de um substrato, envolvendo absorção e condensação na superfície, solução, difusão e dissolução no outro lado (BROWN, 1992).

Substâncias são absorvidas pelo contato com a superfície do material da embalagem e então tornam-se disponíveis para solução no material. A quantidade dissolvida depende do coeficiente de solubilidade (S). A grandeza deste coeficiente é determinada pela natureza química, pela morfologia do material de embalagem e pela própria substância. A solubilidade é afetada pela temperatura, aumentando com ela para gases em sólidos e diminuindo para gases em líquido (BROWN, 1992).

Uma vez dissolvidas pelo material da embalagem, as substâncias difundem-se nele. A difusão cria um gradiente de concentração no substrato, com aumento de concentração na superfície de entrada. Assumindo-se a absorção de apenas um dos lados da embalagem, depois de um certo tempo, determinado pela grandeza do coeficiente de difusividade (D), a substância alcançará a superfície oposta (BROWN, 1992).

Nestes casos, a lei da difusão de Fick pode ser aplicada (KAREL, 1975; BROWN, 1992):

$$F = -DA \frac{\partial c}{\partial x}$$

onde F é o fluxo do gás ou vapor; D, o coeficiente de difusividade; A é a área; e as parciais são gradientes de concentração e distância.

Quando a pressão parcial do permeante (p) for diretamente proporcional à sua concentração (C) na superfície do polímero, a Lei de Henry será obedecida:

$$C=S \cdot p$$

Sendo que, a constante de proporcionalidade (S) é chamada de coeficiente de solubilidade.

Com a combinação das Leis de Fick e Henry obtém-se:

$$F = DSA (p_1 - p_2)/\Delta x$$

O produto dos coeficientes de difusividade e solubilidade ($D \times S$), no estado estacionário, é conhecido por coeficiente de permeabilidade (KAREL, 1975; KOROS, 1990; WEINKAUF & PAUL, 1990; BROWN, 1992).

O valor do coeficiente de difusividade pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero, para gases como O_2 , N_2 e CO_2 , devido à baixa concentração destes gases e às fracas interações envolvidas (KAREL, 1975; GARCIA *et al.*, 1989). O mesmo nem sempre ocorre com o vapor de água e vapores orgânicos, que podem interagir com o polímero.

Com o aumento da temperatura, a permeabilidade de gases e líquidos em polímeros aumenta de acordo com a equação de Arrhenius (SALAME, 1989; BROWN, 1992):

$$P = P_0 \cdot e^{-E_p/RT}$$

onde P_0 é constante, independente da temperatura e E_p é a energia de ativação para a permeação.

As expressões para difusão e solubilidade tem exatamente a mesma forma com substituição por D, S e seus pré-exponenciais na equação de Arrhenius. A magnitude da energia de ativação para permeação é determinada pela atividade química do sistema, pela temperatura e pelo modelo de transferência através do substrato. Baixa energia de ativação é característica de permeação abaixo da

temperatura de transição vítrea (t_g), enquanto que alta energia de ativação é associada com transferência acima da t_g . Energia de ativação muito baixa (próxima a zero) pode significar que a difusão ativada não está ocorrendo ou superada pelo fluxo através de espaços vazios na barreira (BROWN, 1992).

Entre os polímeros, a energia de ativação para permeação varia entre 4 kcal/mol e 20 kcal/mol. Como uma regra, quanto maior a barreira, maior será a energia de ativação para a permeação e, então, a curva $T \times P$ será mais inclinada (SALAME, 1989).

Abaixo da temperatura de transição vítrea (t_g), a permeabilidade aumenta lentamente com o aumento da temperatura, enquanto acima de t_g , a mobilidade das moléculas do substrato aumenta extremamente com a elevação da temperatura e, portanto, a permeabilidade aumenta rapidamente (BROWN, 1992).

Além dos fatores externos, a permeabilidade de materiais plásticos também está relacionada com algumas propriedades estruturais tais como cristalização, orientação, rigidez da cadeia, volume livre, energia de coesividade e sensibilidade a umidade (SALAME, 1989).

Mesmo a menor molécula de gás não pode penetrar ou difundir-se através de um polímero cristalizado, portanto, quanto maior o grau de cristalização, menor a permeabilidade (SALAME, 1989). Materiais poliméricos de embalagem são normalmente semicristalinos ou amorfos. Em materiais semicristalinos parte do volume é ocupado por conjuntos ordenados de cadeias poliméricas, os cristais. Estes cristais são considerados impermeáveis a gases e vapores. O restante do volume é ocupado por regiões amorfas, isto é, cadeias poliméricas num estado de substancial desordem. Em polímeros amorfos a desordenação é quase total (KAREL, 1975).

A cristalização reduz as regiões amorfas disponíveis com meio de permeação e também aumenta a trajetória a ser percorrida através da estrutura do plástico, com melhoria nas propriedades de barreira. Ao efeito da cristalização na permeabilidade do material pode adicionar-se o da orientação da estrutura final que também aumenta a barreira ao oxigênio e vapor de água (HALEK, 1988). Porém o aumento resultante da orientação somente é verificado em polímeros cristalinos, onde a orientação gera um alinhamento da estrutura cristalina que dificulta a trajetória da molécula permeante, como é o caso do PET (SALAME, 1989).

A permeabilidade é reduzida quando as cadeias dos polímeros são unidas por ligações cruzadas que diminuem a sua mobilidade (KAREL 1975). O efeito da redução do coeficiente de difusividade é mais pronunciado na permeação de moléculas grandes de vapores orgânicos (GARCIA *et al.*, 1989).

Polímeros com temperatura de transição vítrea (T_g) bem acima da temperatura ambiente têm cadeias mais rígidas e, portanto, baixa permeabilidade a gases, a menos que o polímero também tenha grande quantidade de volumes livres. Enquanto a permeabilidade a gases é geralmente menor em materiais com altas temperaturas de transição vítrea, a permeabilidade do vapor de água é pouco influenciada por ela, já que é mais dependente da polaridade do polímero. Entretanto, para dois polímeros com polaridades semelhantes, o mais rígido (alta T_g) será melhor barreira ao vapor de água (SALAME, 1989).

Abaixo da temperatura de transição vítrea os espaços vazios entre as cadeias permanecem fixos porque a mobilidade das cadeias desordenadas é limitada. Acima da T_g as cadeias têm maior liberdade de locomoção e estes espaços vazios entre elas podem mudar de forma e localização constantemente. Obviamente estas mudanças têm um efeito importante na habilidade das moléculas difundirem-se através do material, especialmente moléculas grandes. (KAREL, 1975).

Espaço vazio ou volume livre em um polímero é o volume molecular "vazio" que é formado no estado sólido. As moléculas permeantes encontram uma fácil trajetória através destes "vazios". Geralmente polímeros com simetria deficiente ou volumosas cadeias laterais terão vários espaços vazios e conseqüentemente, alta permeabilidade (SALAME, 1989).

Polímeros que estão unidos por pontes de hidrogênio, como aqueles que contém grupos hidroxilas ou grupos aminas, são sensíveis a água. Quando a água penetra no polímero, ela interrompe as pontes de hidrogênio e as forças que mantêm as cadeias ligadas são enfraquecidas. Assim as cadeias do polímero são plastificadas pela água e a permeabilidade gasosa aumenta devido a maior facilidade das cadeias se movimentarem permitindo a difusão gasosa. Por outro lado, polímeros com estruturas hidrofóbicas tais como hidrocarbonetos e olefinas e polímeros com baixa polaridade como os halogênios e ésteres não são afetados pela absorção de água (SALAME, 1989).

Na *Tabela 3* podem ser observados os valores médios de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água para o PET, PVC e PP. Os limites mínimos e máximos dependem do grau das resinas e do processo de transformação em embalagens finais (injeção, sopro, biorientação e termoformação) (FARIA, 1995a).

TABELA 3. Propriedades de barreira de materiais poliméricos

Material	Permeabilidade a 25° C	
	O ₂ ml/(m ² .dia.atm)	H ₂ O (g/m ² .dia)
PET (garrafas orientadas)	77.67	76.72
PVC (garrafas)	168.29	68.50
PP	2330.10	16.44

Fonte: SALAME, 1989

Barreira

Nos casos onde defeitos e falhas são os maiores responsáveis pelo transporte de gases, as interações moleculares entre o material de embalagem e os gases ou vapores não são importantes e o fluxo depende das propriedades do gás e do tamanho e forma das falhas. Este transporte ocorre por convecção (KAREL, 1975).

Enquanto na difusão ativada o tamanho e a solubilidade no polímero são as principais características dos gases, neste caso as propriedades importantes são tamanho e viscosidade. Moléculas maiores tendem a penetrar mais lentamente. Porém maior diferença está no efeito da temperatura, que com a elevação provoca o aumento da viscosidade dos gases. Assim, no fluxo convectivo, com a elevação da temperatura, é possível aumentar lentamente, permanecer constante ou diminuir a permeabilidade, o que é mais comum (KAREL, 1975).

Para materiais com espessura variável como as garrafas, é mais usual expressar a barreira como taxa de permeabilidade. Nestes casos o valor se refere ao sistema de embalagem, considerando também a permeabilidade pela tampa (FARIA, 1998).

Compostos de *flavor* e aroma

Além dos mecanismos importantes para a permeação de gases, vapores de água e orgânicos, em vidros, latas e nos plásticos ainda deve ser considerado que (DELASSUS, *et al.*, 1988):

- Moléculas do meio ambiente podem permear as paredes e/ou tampas das embalagens e entrar em contato com o alimento.
- Compostos da embalagem migram para o alimento.

- Compostos aromáticos podem deixar o alimento, por permeação através das paredes e/ou tampas da embalagem plástica.

Moléculas orgânicas, muitas vezes possuem estruturas complexas e tamanho grande e compreendem milhares de compostos encontrados ou adicionados aos alimentos (BROWN, 1992). Seguem o mesmo princípio de solução e difusão de gases e líquidos que permeiam plásticos. Mas é muito mais comum a ocorrência de interação com o material, tanto que seus coeficientes de solubilidade e difusividade são mais afetados pela concentração e pela pressão do que gases permeantes como oxigênio e nitrogênio (BROWN, 1992).

A barreira a vapores orgânicos é ainda específica para cada composto aromático e depende da natureza química, polaridade e peso molecular do permeante e de sua afinidade com o polímero. Portanto, é comum um material apresentar boa barreira a alguns compostos e não tão boa a outros. Além disso, ser boa barreira a gases não é um requisito para uma boa barreira a vapores orgânicos (GARCIA *et al.*, 1989). Embora não seja uma regra, normalmente um polímero que é usado para proteger o alimento do ar, também poderá ser utilizado como barreira a vapores aromáticos e odores (SALAME, 1989)

Sabor e aroma dissolvem e difundem em plásticos em graus variados. Alguns dissolvem e difundem rapidamente reduzindo sua concentração no alimento (BROWN, 1992). Estudos indicam que alguns plásticos podem absorver ou transferir compostos aromáticos suficientes para serem detectados sensorialmente (KAREL, 1975). A avaliação de retenção de aroma e sua resistência à permeação em plásticos, têm sido centrados na avaliação sensorial do alimento ou na detecção do aroma transmitido a ele (BROWN, 1992).

Normalmente, o aroma e o *flavour* de um produto são frutos da ação integrada de vários compostos. A avaliação organoléptica permite uma resposta integrada do comportamento de todos os componentes simultaneamente. Uma

análise quantitativa pode permitir a determinação da permeabilidade de cada componente separadamente (GARCIA *et al.*, 1989).

2.2.6 - Migração de compostos da embalagem para a aguardente de cana

Migração é o fenômeno de transferência de massa de componentes do material da embalagem para alimentos sob condições específicas, resultante do contato entre o material da embalagem e o alimento (BRISTON & KATAN, 1974b). Substâncias que são transferidas para o alimento como resultado do contato ou interação entre o alimento e o material de embalagem são freqüentemente referidas como migrantes e geralmente são constituídas por monômeros (ou resíduos de reações) e aditivos. A migração é um processo de dois caminhos, ou seja, os constituintes do alimento também podem penetrar no plástico (CROSBY, 1991).

Para o estudo de migração adota-se dois conceitos: migração total e específica. A migração total é a soma de todos os componentes da embalagem que são transferidos para o alimento, não sendo necessariamente conhecidos, enquanto que na migração específica considera-se a quantificação de um certo migrante de maior efeito prejudicial (BRISTON & KATAN, 1974b).

Os materiais plásticos são feitos de polímeros e estes são geralmente inertes, não tóxicos e não migram para o alimento. Entretanto, no material plástico podem estar presentes monômeros, resíduos de produtos intermediários de sínteses, auxiliares de processamento, solventes, aditivos, assim como produtos de reações secundárias e de degradação (REYES, 1995). Essas mudanças podem ser determinadas sensorialmente (odor e sabor) ou através de quantificação (toxicidade). O primeiro caso é de importância econômica, enquanto o segundo relata diretamente os perigos cancerígenos (GILBERT, 1976).

Alguns exemplos desse fenômeno são: a possibilidade de migração do monômero de cloreto de vinila e de alguns aditivos de embalagens de PVC, de acetaldeído em embalagens de polietileno tereftalato (PET), de compostos de termodegradação oriundos do processo de fabricação de embalagens de PP, PVC e PET (GARCIA *et al.*, 1993).

A determinação da migração total é feita deixando em contato uma amostra do material da embalagem de área conhecida, com um simulante do alimento sob condições específicas. Após o tempo desejado, é possível quantificar o simulante expressando o resultado em termos de massa de resíduo/área de material em contato com o simulante ou em termos de massa de resíduo/massa de produto que a embalagem vai conter (GARCIA, 1996).

Experimentos com alimentos em contato com o plástico são difíceis de serem realizados, por várias razões. Segundo BRISTON & KATAN (1974b), as principais delas são:

- Alimentos, por si só, são muito complexos, análises de traços de contaminantes neles presentes, acarretaria uma dificuldade analítica.
- Alimentos, por si só, mudam e decompõem-se rapidamente, o que torna difícil distinguir mudanças no alimento devido ao material de embalagem.

Portanto, é comum o uso de simulantes que foram estabelecidos pela Resolução GMC 030/92 do MERCOSUL (1992):

Água destilada - para alimentos aquosos não ácidos com pH superior a 5, e alimentos aquosos não ácidos contendo óleo ou gordura.

Solução de ácido acético em água destilada, à 3% (m/v) - para alimentos aquosos ácidos com pH inferior a 5 e alimentos aquosos ácidos contendo óleo ou gordura.

Azeite de oliva refinado ou n-Heptano - para alimentos oleosos ou gordurosos e alimentos aquosos, ácidos ou não, contendo óleos e gorduras.

Solução de etanol em água destilada a 15% v/v ou na concentração mais próxima da real de uso - alimentos de graduação alcoólica superior a 5% (v/v).

RAJ *et al.* (1990) avaliaram materiais plásticos quanto à migração com a finalidade de assegurar a conveniência do uso destes materiais para embalagem de alimentos e bebidas. Garrafas de PET e PVC em contato com simulante alcoólico (50% v/v), apresentaram valores relativamente baixos de migração, que podem ser atribuídos às suas estruturas altamente orientadas. Porém, o tempo de estocagem de gêneros alimentícios em embalagens de PVC pode afetar a quantidade de migração do monômero cloreto de vinila (BENFENATI *et al.*, 1991).

Através de cromatografia líquida de alta pressão HPLC, técnica sensível para certos oligômeros e aditivos, AYLOTT & MACLACHLAN (1986) detectaram a presença de traços de tereftalato de etileno cíclico (0,01 µg/ml) em uísque envasado em garrafas de PET com capacidade de 50ml, após um ano de acondicionamento em temperatura ambiente. Em temperaturas elevadas (43°C), verificaram que a migração é mais evidente.

Na *Tabela 4* podem ser observados os problemas sanitários mais comuns provenientes do contato da embalagem com o produto.

TABELA 4. Embalagens e problemas sanitários em alimentos

Embalagem	Problemas sanitários em alimentos
Vidro e cerâmica	Eluição de chumbo, cádmio, arsênico, etc.
Latas metálicas	Eluição de estanho (quando o lado interno for folha-de-flandres) e subsequente perigo de intoxicação
Resinas fenólicas	Eluição de fenol e formaldeído
Resinas de cloreto de vinila	Eluição de cloreto de vinila, estabilizantes de base metálica e plastificantes
Poliiolefinas	Eluição de antioxidante, absorvedores de raios ultra violeta, etc.
Poliestireno	Odor de substâncias voláteis são transmitidos, eluição de antioxidantes, absorvedores de raios ultra violeta, etc.
Polietileno tereftalato	Eluição de acetaldeído
Produtos compostos	Eluição de substâncias não reativas de adesivos

Fonte: FARIA, 1995a

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

3.1.1 - Aguardente de cana

A aguardente de cana foi adquirida do comércio atacadista local (Campinas - SP), destinadas ao mercado atacadista, de um mesmo lote, em embalagens de vidro. A marca escolhida, foi a mais representativa no consumo nacional. Segundo DATAMARK (1996), a marca líder do mercado brasileiro de aguardente de cana, é a Pirassununga 51, com 58,8% de participação no mercado, sendo a terceira marca de destilado mais vendida no mundo.

3.1.2 - Embalagens

As garrafas de polietileno tereftalato (PET), foram obtidas da Rhodia-Ster S.A., Poços de Caldas - MG, e suas tampas dosadoras da Peticamps, São Paulo - SP. As garrafas de policloreto de vinila comum (PVCc) e biorientada (PVCb), com tampas de rosca, da Indústria Rionil Compostos Vinílicos Ltda, São Paulo - SP. As garrafas de polipropileno (PP) com tampas dosadoras foram obtidas da Panizzon Indústria e Comércio de Plásticos, Flores da Cunha - RS. As garrafas de vidro foram as próprias embalagens originais da aguardente adquirida.

3.2 - Métodos

A fim de avaliar as mudanças nas características da aguardente de cana acondicionadas em garrafas plásticas ao longo da estocagem, foi feito o reacondicionamento da aguardente nas embalagens estudadas, e realizadas

análises cromatográficas, para a avaliação de componentes voláteis, testes físico-químicos, sensoriais, bem como de caracterização das embalagens.

3.2.1 - Acondicionamento da aguardente de cana em garrafas plásticas

O reacondicionamento da aguardente das garrafas de vidro nas garrafas de plástico foi realizado no mesmo dia da compra, com auxílio de um funil e uma proveta para que o volume pudesse ser padronizado. O fechamento foi manual, utilizando-se um torquímetro para a padronização da força aplicada às tampas rosqueáveis, que foi de 2.15 N.m para as garrafas de PVCb 1.92 N.m para as de PVCc. As tampas de pressão utilizadas no fechamento das garrafas de PET e PP não utilizaram este recurso. A aguardente acondicionada em garrafas de vidro não foi reacondicionada, sendo mantida nas embalagens originais.

Foram envasadas 32 garrafas de cada material, sendo que 16 foram deixadas à temperatura ambiente no interior de caixas de papelão e as demais colocadas em estufa a 35°C, incluindo as de vidro. Dez litros de aguardente, envasada em garrafas de vidro, foram armazenados a -16°C, a fim de retardar as possíveis reações de envelhecimento, e pudessem ser utilizados como controle.

As análises físico-químicas e cromatográficas foram realizadas em triplicata.

Na caracterização das embalagens, os testes de peso, capacidade volumétrica, espessura, medidas dimensionais e integridade ao fechamento, foram realizados com três repetições. Os ensaios de permeabilidade ao oxigênio, ao vapor de água e ao etanol, foram realizados com duas repetições, em temperatura ambiente e a 35°C. A resistência a carga vertical foi analisada nas garrafas plásticas vazias e em garrafas com aguardente acondicionadas à temperatura ambiente e a 35°C.

3.2.2 - Análise das características da embalagem

As análises das características das embalagens utilizadas no experimento foram realizadas a fim de estabelecer a possível relação entre suas diferentes propriedades estruturais e de barreira, e o envelhecimento da aguardente de cana.

Peso e capacidade volumétrica

A determinação do peso das garrafas foi feita em balança semi-analítica, com precisão de 0.01g. Para a determinação da capacidade volumétrica, foi utilizada água destilada a 20°C (PADULA *et al.*, 1989).

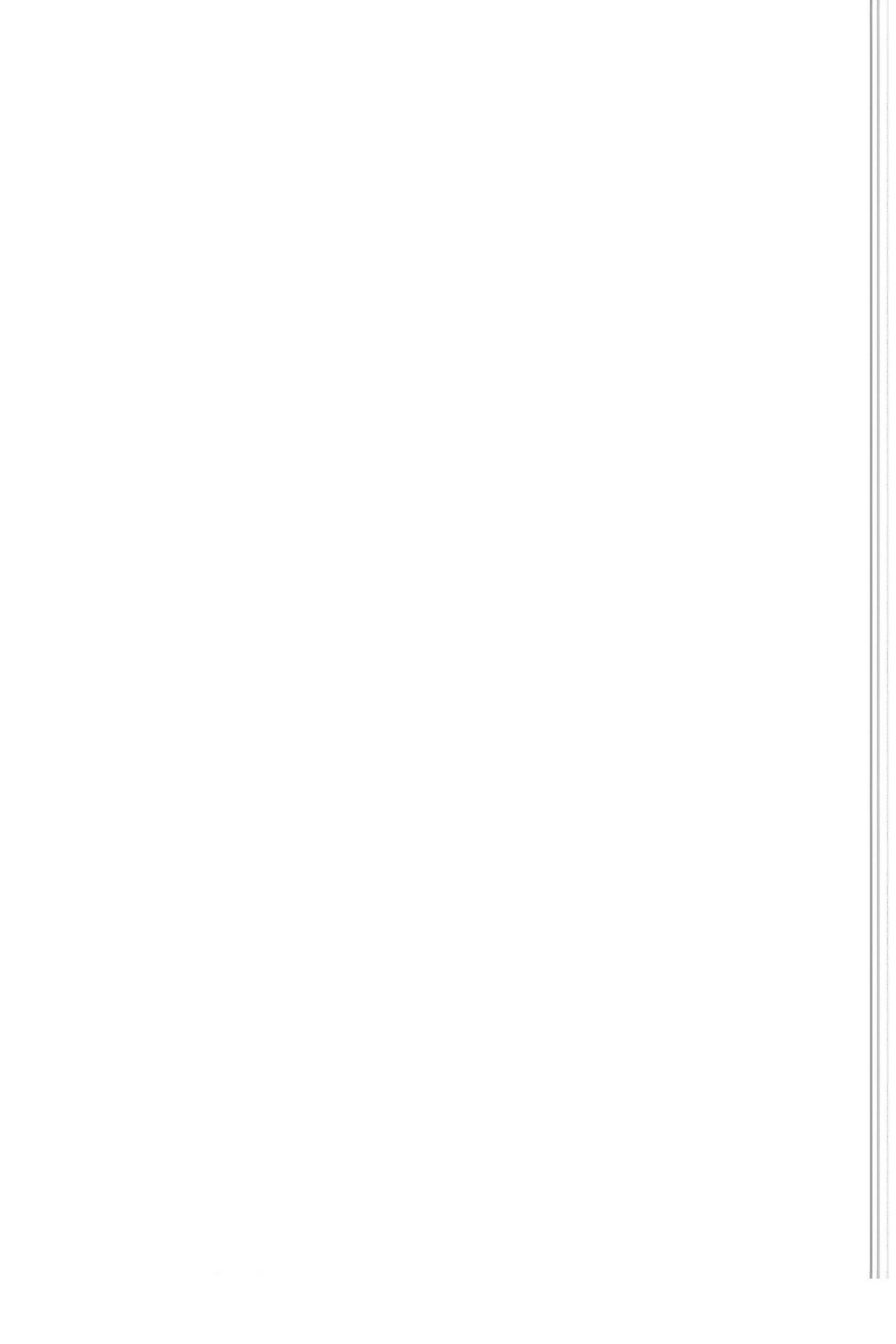
Espessura

As determinações de espessura foram realizadas com auxílio de um paquímetro Mitutoyo (divisões de 0.01mm), em regiões pré-estabelecidas a partir da base das garrafas.

Recomenda-se, estabelecer um mínimo de 5 regiões, em função dos pontos frágeis e formato da embalagem (PADULA *et al.*, 1989). Neste estudo, foram estabelecidas 6 regiões, que estão identificadas na *Tabela 5* e ilustradas na *Figura 2*.

TABELA 5. Determinação das regiões para medida de espessura

	Distância (mm) da base da garrafa			
	PP	PET	PVCb	PVCc
Região 1	230	240	240	230
Região 2	180	190	190	170
Região 3	140	160	160	140
Região 4	40	40	40	40
Região 5	10	10	10	10
Região 6	0	0	0	0



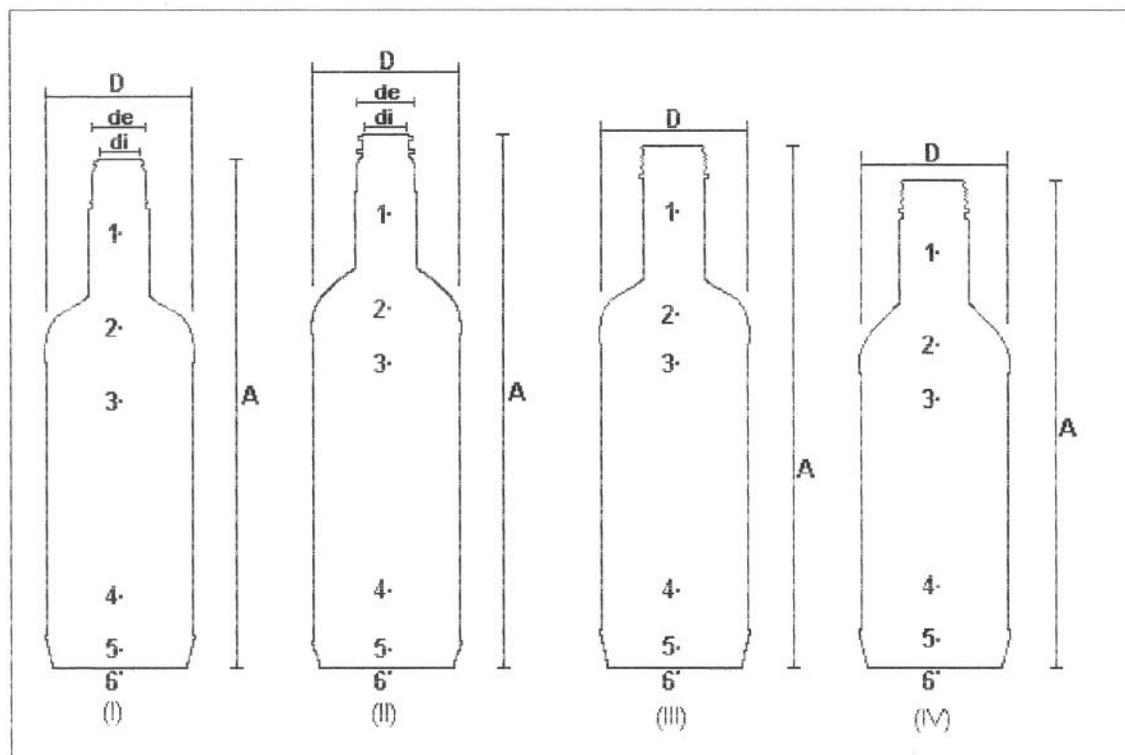


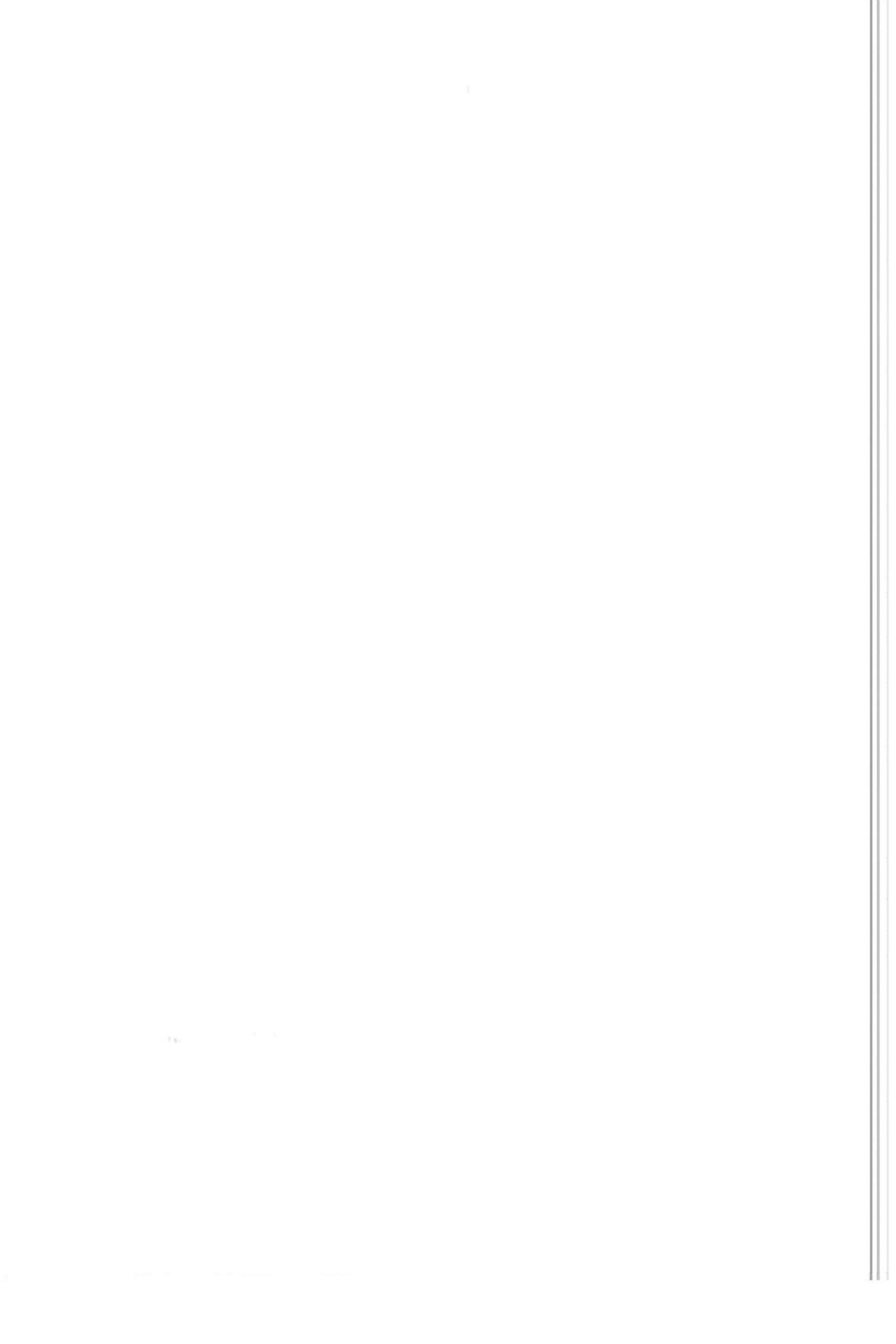
FIGURA 2. Desenho das garrafas de PP (I), PET (II), PVCb (III) e PVCc (IV) utilizadas no acondicionamento da aguardente de cana, indicando as regiões de determinação das características dimensionais e distribuição de espessura

Os resultados foram expressos em milímetros com duas casas decimais.

Medidas dimensionais

As medidas dimensionais para as garrafas de PP e PET, que apresentavam tampas de pressão, compreenderam as seguintes determinações.

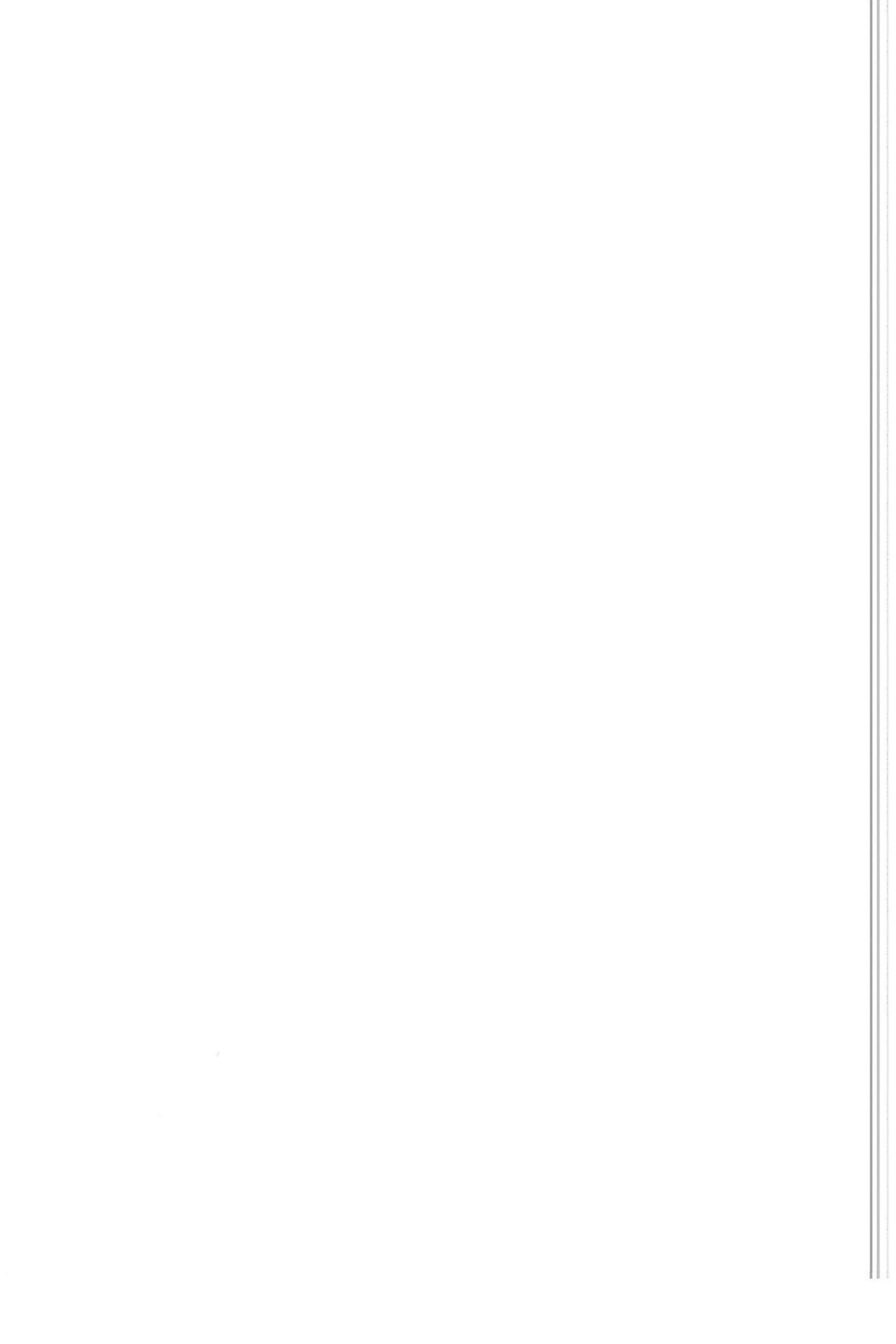
- Altura total - distância entre a base e o topo da garrafa;
- Diâmetro externo do corpo da garrafa - medido no maior diâmetro da garrafa;
- Diâmetro interno e externo do gargalo



Para as garrafas de PVCb e PVCc, que possuíam tampa de rosca, além da determinação de altura total e diâmetro externo do corpo, foi realizada a caracterização da rosca de fechamento, a saber:

- T e E - médias de duas medidas efetuadas no maior e menor eixo da rosca;
- H - medida do topo da garrafa até o início do colar ou ombro;
- I - diâmetro interno da boca da garrafa;
- S - distância entre o topo da garrafa e o início do fio da rosca.

A *Figura 2* ilustra as regiões de determinação das medidas dimensionais das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc, e na *Figura 3* podem ser observadas as localizações das medidas realizadas para caracterização da rosca de fechamento das garrafas de PVCb e PVCc.



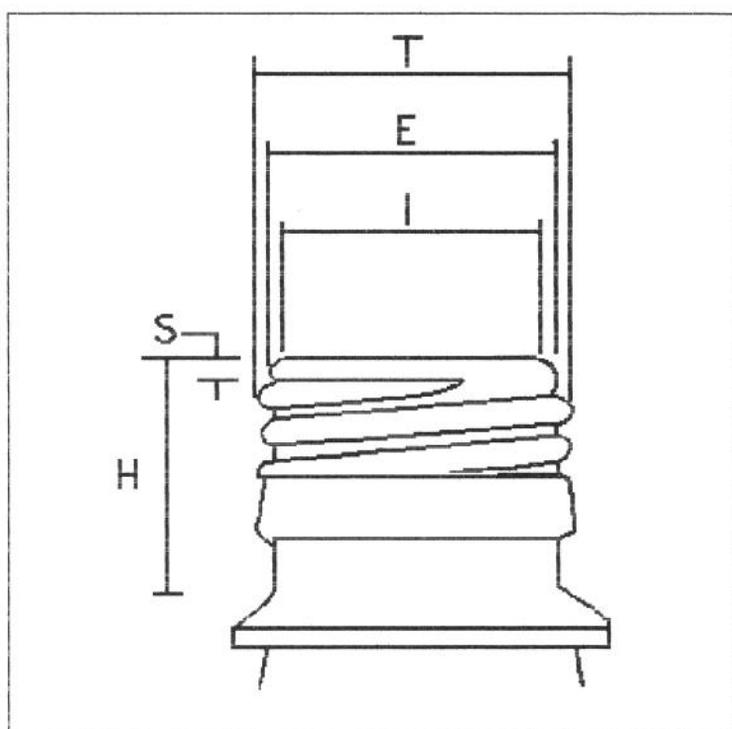


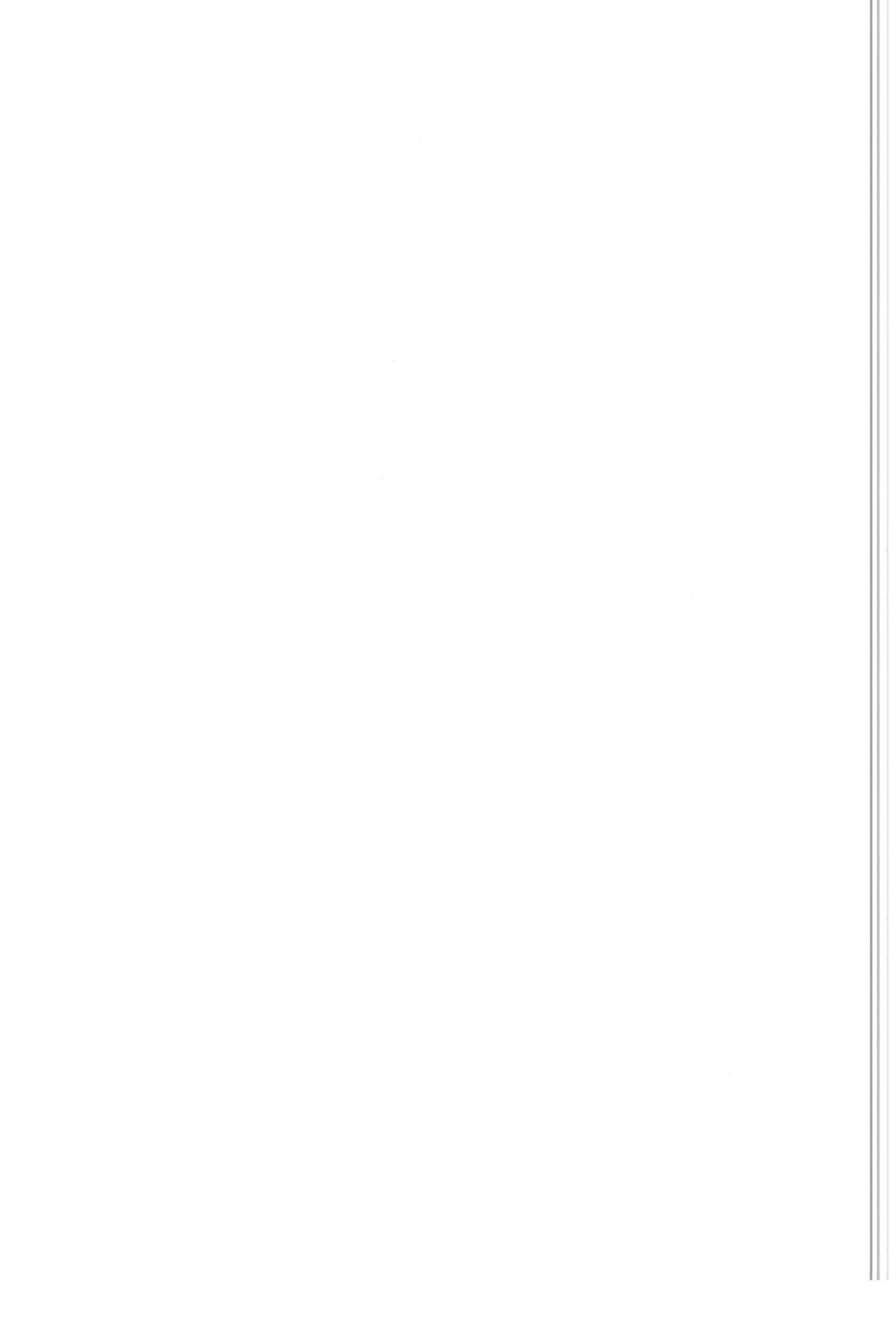
FIGURA 3. Desenho da rosca de fechamento das garrafas de PVCb e PVCc utilizadas no acondicionamento de aguardente de cana, indicando as regiões de determinação das suas características

Resistência à carga vertical

Para o ensaio de compressão foi utilizado a Máquina Universal de Ensaio - Instron , modelo 1086 equipado com registrador, seguindo a metodologia da ASTM D 2659-67. O equipamento operou a uma velocidade de 50mm/minuto com célula de compressão de 50 kgf. Os ensaios foram realizados em garrafas vazias e com aguardente acondicionada à temperatura ambiente e a 35°C. Os resultados foram expressos em kgf .

Integridade do fechamento

A integridade do fechamento das garrafas, foi medida pelo método estático. As embalagens foram cheias com solução de azul de metileno, tampadas seguindo o mesmo procedimento usado para o fechamento das garrafas com aguardente.



Elas foram deixadas com a tampa para baixo, sobre papel de filtro, por 24 horas, e verificada a ocorrência, ou não, de vazamento das embalagens (ABNT nº 23.05.08-002 - 1989).

Permeabilidade ao oxigênio

A determinação da taxa de permeabilidade ao oxigênio foi realizada em instrumento de transmissão de oxigênio OX TRAN da Modern Company Inc., modelo 2/20 (ASTM D 3985-81). Ao permear através do material da embalagem, o oxigênio é carregado por um gás de arraste (nitrogênio) até um detector (coulométrico), que produz uma corrente elétrica, cuja intensidade é proporcional à quantidade de oxigênio. Para o teste em garrafas, foi desenvolvido um dispositivo que consiste em uma placa metálica perfurada por dois tubos de cobre que têm uma das extremidades conectada ao instrumento de transmissão de oxigênio OX TRAN. A embalagem é fixada a base metálica com cola de secagem rápida, ficando a outra extremidade dos tubos no interior da garrafa possibilitando o fluxo do gás de arraste e conseqüentemente a determinação da taxa de oxigênio permeante. Quando o objetivo do teste for a medida da taxa de permeabilidade em garrafas, o dispositivo é fixado no gargalo, enquanto que para determinação no sistema de embalagem (garrafa com tampa), o dispositivo é colocado num corte feito na lateral da garrafa, possibilitando a medida do oxigênio permeante pelas paredes da embalagem e pela tampa.

O ensaio foi realizado com duas repetições para cada embalagem e para o sistema (garrafa e tampa). Os resultados foram expressos em ml de O₂/ garrafa. dia. atm. 25°C.

Permeabilidade ao vapor de água

Para a medida da taxa de permeabilidade ao vapor de água, foi seguido o método gravimétrico proposto pela ASTM D 895-79, à temperatura ambiente e a

35°C e 0%UR no lado externo e 100% no lado interno. Os resultados obtidos foram em g de H₂O/garrafa/dia à temperatura ambiente e a 35°C.

Permeabilidade ao etanol

Por não existir na literatura um método específico para a determinação da taxa de permeabilidade ao etanol foi seguido o método gravimétrico proposto pela ASTM D 895-79, para determinação de permeabilidade ao vapor de água, que se baseia na variação do peso em função do tempo. As garrafas vazias foram previamente pesadas com suas respectivas tampas e novamente pesadas após a adição de etanol. Foram então colocadas no interior de recipientes armazenados à temperatura ambiente e a 35°C e o peso medido em intervalos de tempo, a fim de conhecer a perda de etanol pelo sistema de embalagem. Os resultados foram expressos em g de etanol/garrafa/dia à temperatura ambiente e a 35°C.

3.2.3 - Análises físico-químicas

As determinações físico-químicas foram realizadas no início do armazenamento e a partir do 11º mês de acondicionamento. Foram seguidos os métodos de análise estabelecidos pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976). As análises foram feitas em três repetições, para cada garrafa estudada, em cada temperatura de armazenamento, incluindo o controle.

Álcool em volume e densidade

O teor de álcool nas amostras de aguardente de cana foi determinado através de alcoômetro de Gay Lussac. Sua leitura corresponde à porcentagem de álcool (v/v) a 20°C. O valor da densidade foi obtido através de tabela que relaciona este valor com o teor alcoólico da aguardente de cana.

Acidez total

A acidez total foi determinada pela titulação das amostras com solução de hidróxido de sódio. O resultado foi expresso em gramas de ácido acético por 100ml de álcool anidro.

Acidez volátil e fixa

Para determinação da acidez volátil, as amostras foram destiladas, em aparelho de destilação por arraste de vapor. O destilado recolhido em banho de gelo, foi titulado com hidróxido de sódio. Os resultados expressos em gramas de ácido acético por 100ml de álcool anidro.

A determinação da acidez fixa das amostras foi feita por diferença entre a acidez total e a acidez volátil. Foi expressa em gramas de ácido acético por 100ml de álcool anidro.

3.2.4 - Análise da composição volátil

As determinações cromatográficas, incluindo as do controle, foram realizadas após 15 e 17 meses de acondicionamento. As destilações, foram realizadas seguidas da determinação da composição volátil. Os compostos estudados foram aqueles freqüentemente encontrados na aguardente de cana: acetaldeído, acetato de etila, metanol, álcool propílico, álcool isobutílico e álcool isoamílico. Segundo ALMEIDA & BARRETO (1974) os álcoois, aldeídos, ácidos e ésteres são os principais compostos secundários encontrados na bebida, responsáveis pelo aroma e sabor. Eles avaliaram álcoois superiores em aguardente de cana e em todas as amostras encontraram álcool propílico, isobutílico e isoamílico. PINHEIRO *et al.* (1998) analisaram setenta e cinco amostras de aguardente produzidas em diferentes regiões do Ceará encontrando metanol,

acetaldeído, acetato de etila, álcool isobutilico, álcool isoamílico e propanol em diferentes concentrações.

Identificação dos compostos voláteis

A identificação dos compostos foi realizada através de cromatografia gasosa, e baseada na comparação do tempo de retenção dos compostos não conhecidos com o tempo de retenção obtido pelos padrões analisados em condições idênticas. Foi calculado o tempo de retenção relativo, que é definido como a razão do tempo de retenção dos compostos e o tempo de retenção de um composto padrão (álcool amílico), por ser mais indicado e de fácil obtenção (McNAIR & BONELLI, 1968).

Para a confirmação de cada composto, foi realizada a técnica da adição de padrões nas amostras e verificação da simetria entre os picos obtidos antes e depois da adição (NOVAK, 1988).

Preparo das soluções padrões

Para o cálculo das concentrações, foi utilizado o método da Padronização interna. A vantagem deste método de calibração é que as quantidades injetadas não precisam ser medidas precisamente. A maior desvantagem é a dificuldade de conseguir um padrão interno que não interfira na amostra (McNAIR & BONELLI, 1968). Utilizou-se álcool amílico como padrão interno, que não interfere na dosagem dos álcoois presentes nas aguardentes analisadas (ARAÚJO *et al.*, 1998).

Foram preparadas misturas contendo concentrações conhecidas de cada componente presente na amostra e no padrão interno. O volume foi completado, em balão volumétrico de 10ml, com etanol 39% (concentração aproximada de álcool etílico nas amostras) como forma de reduzir a variação da resposta do detector (ALMEIDA & BARRETO, 1974).

A partir dos resultados obtidos pelos cromatogramas, foram construídas curvas de calibração para cada composto desejado, relacionando a concentração conhecida com a razão da área do composto pela área do padrão interno.

Preparo das amostras

As amostras foram previamente destiladas, em micro destilador de álcool da marca TECNAL, modelo - TE012, a fim de separar o açúcar, normalmente adicionado às aguardentes comerciais, que danificaria a coluna (HEUBLEIN, 1997).

Em balão volumétrico de 10ml foi preparada uma solução com 3 μ l de álcool amílico (padrão interno), completando o volume com a amostra destilada. As amostras foram preparadas imediatamente antes da injeção.

Separação e quantificação dos compostos voláteis

A determinação quantitativa dos compostos voláteis foi realizada em cromatógrafo a gás Varian, modelo 3400, equipado com detector de ionização de chama e integrador Varian 4400 para aquisição dos dados. As condições de análise foram obtidas a partir de informações descritas por HEUBLEIN (1997). Desta forma, foi empregada uma coluna capilar polar HP-INNOWAX (Polietileno glicol), com dimensões de 60x0,32x0,5 (m.mm. μ m). O gás de arraste na coluna (H₂) teve seu fluxo ajustado para 1ml/min. A temperatura foi mantida em 50°C durante 8 minutos e teve um gradiente de 15°C/min até 200°C, onde permaneceu por 2 minutos. O detector e o injetor permaneceram a 210°C. O volume de amostra injetado foi 0,5 μ l.

3.2.5 - Análise sensorial

A fim de avaliar a influência da embalagem nas características da aguardente de cana, foram realizados testes sensoriais.

Na primeira etapa, uma equipe de provadores previamente selecionada, realizou teste de diferença do controle para detectar possíveis diferenças entre as amostras analisadas. Numa segunda etapa, foi realizado um teste de aceitação, com a finalidade de saber como estas diferenças afetariam a preferência do consumidor.

Teste de diferença do controle

Para avaliar a influência das embalagens e do tempo de armazenamento sobre as características sensoriais da aguardente de cana, foi utilizado o teste de diferença do controle, a saber:

Seleção de provadores

Os provadores foram selecionados pela sua capacidade de discriminar diferenças sensoriais entre aguardentes de cana, apresentando entre si, diferenças ligeiras e moderadas, além de repetibilidade e concordância com a equipe.

Desta forma, cada voluntário realizou, em triplicata, um teste de diferença do controle entre três amostras de aguardente. Uma ANOVA individual foi computada para cada indivíduo e aqueles apresentando p de $F_{\text{amostras}} < 0.30$ (capacidade discriminatória), p de $F_{\text{repetições}} \geq 0.05$ (reprodutibilidade) e concordância com a equipe, foram selecionados para compor a equipe sensorial que participou do estudo (SILVA, 1997).

Os testes foram realizados em cabines individuais, sob luz vermelha (para evitar influência da cor). As amostras foram servidas em copos codificados de porcelana e fundo preto à temperatura ambiente.

Avaliação das amostras

Avaliou-se a aguardente de cana envasada em garrafas de vidro, polietileno tereftalato, policloreto de vinila comum, policloreto de vinila biorientado e polipropileno, deixadas a temperatura ambiente e a 35°C.

Após 11,13, 15 e 17 meses de acondicionamento, foi realizado o teste de diferença do controle com provadores selecionados, o qual apresentou uma amostra padrão e três codificadas (incluindo a padrão). O provador comparou cada amostra codificada com a padrão para aroma e sabor. A ordem de apresentação das amostras foi aleatória. As fichas se encontram no Anexo II.

Neste teste, cada amostra foi a combinação de uma embalagem e uma temperatura utilizada para o armazenamento, sendo que foram realizadas duas análises distintas, já que não foram comparadas as aguardentes acondicionadas em diferentes temperaturas.

A análise estatística foi feita através de análise de variância e teste de Dunnett. (SILVA, 1997)

Teste de aceitação

No final do trabalho foi realizado o teste de aceitação, com as amostras nas quais os provadores selecionados notaram diferenças sensoriais, a fim de verificar se a mudança na bebida foi positiva, isto é, se o acondicionamento em garrafas plásticas trouxe alguma vantagem sobre as características sensoriais da aguardente de cana.

A escala hedônica é um método muito utilizado em testes sensoriais, pois a partir dos resultados obtidos é possível calcular a média e a magnitude da diferença de aceitação entre as amostras, além de possibilitar a construção da distribuição da frequência (STONE & SIDEL, 1993)

As amostras que apresentaram diferença significativa a nível de 5% ($p < 0.05$) no teste de diferença do controle, foram submetidas ao teste de aceitação. Desta forma, a análise foi realizada em duas sessões, onde foram servidas, aleatoriamente, três amostras, sempre à temperatura ambiente.

Foi utilizada escala hedônica de 9 pontos, com a nota 9 significando gostei muitíssimo e a nota 1, desgostei muitíssimo, para atributos de aroma e sabor. O teste foi aplicado a 30 provadores não treinados, porém consumidores da bebida. As fichas da avaliação sensorial se encontram no Anexo I.

3.2.6 - Análise estatística

Os dados referentes às análises de compostos voláteis, físico-químicas e sensoriais foram tratados através de análise de variância (ANOVA) para determinar a existência ou não de diferença significativa na aguardente de cana acondicionada em garrafas de vidro e plástico (polietileno tereftalato, polipropileno, policloreto de vinila amorfo e biorientado). A temperatura não entrou como uma variável, já que foram realizados dois testes distintos, um à temperatura ambiente, outro a 35°C, esta última correspondendo a um teste acelerado. A diferença estatística das médias, a nível de significância de 5% ($p < 0.05$), foi determinada pelo teste de Tukey, exceto para o teste de diferença do controle que utilizou-se o teste de Dunnett. As análises estatísticas foram realizadas em microcomputador, utilizando-se o programa estatístico SAS, versão 6.11 (SAS Institute, Inc., Cary, NC, 1989).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Avaliação das características da embalagem

4.1.1 - Peso e capacidade volumétrica total

As *Tabela 6* e *7* descrevem os resultados de caracterização quanto ao peso e a capacidade volumétrica total das garrafas de vidro, PP, PET, PVCb, PVCc, respectivamente.

TABELA 6. Peso das garrafas de Vidro, PP, PET, PVCb e PVCc, utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana

Embalagem	P médio (g)	dp	IV	CV (%)
VIDRO	549,85	24,32	528,40 - 576,28	4,42
PP	48,28	0,20	48,16 - 48,51	0,41
PET	49,74	0,05	49,69 - 49,79	0,10
PVCb	51,06	0,17	50,92 - 51,24	0,32
PVCc	55,08	0,63	54,61 - 55,80	1,15

n=3

(n = número de amostras analisadas, p = peso médio das amostras em gramas, dp = desvio padrão, IV = intervalo de variação e CV = coeficiente de variação)

TABELA 7. Capacidade volumétrica total das garrafas de Vidro, PP, PET, PVCb e PVCc, utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana

Embalagem	Cap.Vol. (ml)	dp	IV	CV (%)
VIDRO	1003,36	1,81	1001,52 - 1005,13	0,18
PP	972,04	0,48	971,49 - 972,39	0,05
PET	1024,15	3,29	1020,38 - 1026,49	0,32
PVCb	981,94	0,26	981,77 - 982,24	0,03
PVCc	961,39	0,52	960,78 - 961,79	0,05

n=3

(n = número de amostras analisadas, cap. vol. = capacidade volumétrica total média das amostras, dp = desvio padrão, IV = intervalo de variação e CV = coeficiente de variação)

Pode-se observar que as amostras de vidro apresentam peso superior, em média 10 vezes, ao das amostras de plástico, tendo portanto, custo superior de transporte. Além disso, sua capacidade volumétrica não é muito maior do que das garrafas de PP, PVCb e PVCc.

A garrafa de PVCc apresenta peso superior e, no entanto, sua capacidade volumétrica é a menor das embalagens estudadas. É possível que a espessura das paredes das garrafas de PVCc seja superior à espessura das paredes das garrafas de PET.

Através das *Tabelas 6 e 7*, também é possível verificar que as amostras de garrafas plásticas se apresentam homogêneas quanto ao peso e capacidade volumétrica, com baixo desvio em torno do valor médio.

4.1.2 - Espessura

Na *Tabela 8* estão apresentados os dados da distribuição de espessura da parede das garrafas de polipropileno.

As regiões 2 e 3 apresentam a menor espessura de parede, e, portanto, são consideradas as mais críticas quanto a resistência à carga vertical e manuseio por parte do consumidor.

Pelo desvio padrão foi possível verificar que as amostras apresentaram variações de espessura, principalmente na região 5 (próximo ao fundo) e na 6 (base), o que não parece ser crítico.

TABELA 8. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PP utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana

Regiões	Distância em relação a base da garrafa	Espessura (mm)			
		Média	dp	iv	CV (%)
1	230	1,40	0,05	1,35 - 1,50	3,22
2	180	0,49	0,10	0,35 - 0,70	20,35
3	140	0,44	0,05	0,40 - 0,50	10,32
4	40	0,61	0,09	0,50 - 0,80	14,26
5	10	0,70	0,11	0,60 - 1,00	15,31
6	0	0,84	0,13	0,65 - 1,10	16,05

n=3

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão, IV = intervalo de variação e CV = coeficiente de variação)

A *Tabela 9* apresenta valores de distribuição de espessura nas garrafas de polietileno tereftalato.

TABELA 9. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PET para o acondicionamento de aguardente de cana

Regiões	Distância em relação a base da garrafa	Espessura (mm)			
		Média	dp	iv	CV (%)
1	240	0,53	0,06	0,45 - 0,65	11,72
2	190	0,26	0,03	0,20 - 0,30	10,78
3	160	0,25	0,04	0,20 - 0,35	16,90
4	40	0,42	0,04	0,35 - 0,50	8,77
5	10	0,40	0,05	0,30 - 0,50	13,86
6	0	0,41	0,12	0,30 - 0,70	29,71

n=3

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão, IV = intervalo de variação e CV = coeficiente de variação)

As menores espessuras estão nas regiões 2 e 3, onde deve apresentar maior fragilidade quanto à carga vertical. As amostras se apresentam homogêneas, com exceção para a base da garrafa que apresentou desvio padrão em torno do valor médio, um pouco elevado.

Os dados de distribuição de espessura das garrafas de PVCb estão disponíveis na *Tabela 10*.

As regiões 4 e 5 apresentam menor espessura de parede da garrafa e constituem as regiões mais críticas. Pode ser observada falta de homogeneidade na região 2 (próximo ao gargalo) e na região 6 (base) que apresenta valores de desvio padrão elevados.

TABELA 10. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PVCb para o acondicionamento de aguardente de cana

Regiões	Distância em relação a base da garrafa	Espessura (mm)			
		Média	dp	iv	CV (%)
1	240	1,27	0,07	1,20 - 1,40	5,11
2	190	0,47	0,11	0,30 - 0,70	22,54
3	160	0,33	0,05	0,25 - 0,40	15,70
4	40	0,30	0,08	0,20 - 0,40	25,97
5	10	0,26	0,09	0,10 - 0,40	33,47
6	0	0,63	0,12	0,50 - 0,90	19,26

n=3

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão, IV = intervalo de variação e CV = coeficiente de variação)

Na *Tabela 11* podem ser observados os valores da distribuição de espessura nas garrafas de PVCc.

TABELA 11. Distribuição de espessura das paredes das garrafas de PVCc para o acondicionamento de aguardente de cana

Regiões	Distância em relação a base da garrafa	Espessura (mm)			
		Média	dp	iv	CV (%)
1	240	1,13	0,09	1,00 - 1,25	7,86
2	190	0,38	0,09	0,25 - 0,50	23,37
3	160	0,41	0,10	0,25 - 0,55	25,00
4	40	0,56	0,16	0,35 - 0,85	27,86
5	10	0,54	0,17	0,30 - 0,80	32,02
6	0	0,79	0,14	0,50 - 1,00	18,28

n=3

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão, IV = intervalo de variação e CV = coeficiente de variação)

A região 2 apresenta menor espessura de parede sendo portanto a mais crítica quanto ao manuseio, compressão e queda. A distribuição não se apresenta homogênea nas regiões próximas da base (4, 5 e 6), onde o desvio padrão em torno do ponto médio mostra-se elevado.

Observando-se as *Tabelas 10 e 11* nota-se que as garrafas de PVCb, quando comparadas às de PVCc, apresentam menor variação. Isto ocorre devido ao processo de fabricação.

As garrafas de PVCb foram fabricadas através do processo de injeção e sopro, no qual inicialmente ocorre a formação de uma pré-forma através da injeção da resina extrusada num molde que posteriormente é estirada no sentido longitudinal e soprada, este processo garante uma melhor distribuição de espessura das paredes da garrafa. Já as garrafas de PVCc foram produzidas por extrusão e sopro, processo onde é formado um tubo (*parison*) que após ter sua extremidade inferior unida para formação da base, é soprado até adquirir a forma do molde e, portanto, apresenta menor homogeneidade na distribuição de espessura das paredes (FINCH, 1992).

Através das *Tabelas 8, 9, 10 e 11* pode ser verificado que as garrafas de PP apresentam maior espessura, em todas as regiões estabelecidas, seguidas das garrafas de PVCc que, em geral, apresentam espessura superior as de PVCb. As garrafas de PET possuem as paredes mais finas. Estes fatos vêm justificar o maior peso das garrafas de PVCc com baixa capacidade volumétrica e o baixo peso das garrafas de PET com elevada capacidade volumétrica.

4.1.3 - Outras medidas dimensionais

Os resultados de caracterização dimensional das garrafas de PP e PET estão descritos na *Tabela 12*.

TABELA 12. Características dimensionais das garrafas de PP e PET utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana

Parâmetros	PP			PET		
	Média	dp	CV (%)	Média	dp	CV (%)
A (altura total mm)	283,17	1,89	0,67	298,00	1,00	0,34
Ø ext corpo garrafa (mm)	79,82	0,15	0,19	76,00	3,34	4,40
Terminação (mm)						
Ø externo gargalo	29,82	0,23	0,76	30,13	0,06	0,19
Ø interno gargalo	17,48	0,03	0,17	18,00	0,05	0,28

n=3

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão e CV = coeficiente de variação)

Pode-se observar que as amostras apresentam-se homogêneas quanto aos parâmetros avaliados, com baixo desvio padrão. As garrafas de PET e PP foram dotadas de tampas de pressão e, portanto, não possuem rosca de fechamento.

A *Tabela 13* apresenta as características dimensionais das garrafas de PVC biorientado e comum, que possuem tampas rosqueáveis, razão pela qual foi dimensionado a rosca de fechamento.

As amostras mostram-se homogêneas com exceção da distância do topo ao início da rosca (S) que apresenta valores elevados de desvio padrão, talvez por ser um valor muito pequeno, em média 2mm e, portanto, apresenta maior dificuldade de medição.

TABELA 13. Características dimensionais das garrafas de PVCb e PVCc utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana

Parâmetros	PVCb			PVCc		
	Média	dp	CV (%)	Média	dp	CV (%)
A (altura total - mm)	286,83	1,61	0,56	275,33	1,15	0,42
Ø ext corpo da garrafa (mm)	77,65	0,30	0,39	80,70	0,69	0,86
Terminação (mm):						
média do maior eixo da rosca	T 27,57	0,29	1,06	27,06	0,34	1,26
média do menor eixo da rosca	E 25,96	0,12	0,45	23,61	0,37	1,55
dist. do topo ao ombro da garrafa	H 17,62	0,19	1,07	17,53	0,38	2,18
diâm. int. da boca da garrafa	I 21,78	0,28	1,26	18,38	0,70	3,82
dist. do topo ao início do fio da rosca	S 2,17	0,38	17,32	1,43	0,21	14,52

n=3

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão e CV = coeficiente de variação)

4.1.4 - Resistência à carga vertical

A *Tabela 14* mostra a resistência à carga vertical das garrafas plásticas vazias e sem tampas.

TABELA 14. Resistência à carga vertical das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana, vazias e sem tampa

Amostra	Carga média (kgf)	dp	CV (%)
PP	49,9021	0,9576	1,92
PET	45,3881	1,5959	3,52
PVCb	22,1410	0,6384	2,88
PVCc	32,7489	6,7029	20,47

n=2

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão e CV = coeficiente de variação)

As garrafas de PET e PP apresentaram valores superiores, mostrando maior resistência, porém as garrafas de PP possuem paredes mais espessas do que garrafas de PET, como mostra o item 4.3.2. Dessa forma, pode-se concluir que menor quantidade de resina PET é necessária para produção de uma garrafa resistente.

As garrafas de PVCb e PVCc possuem valores de resistência à carga vertical inferiores. Pode-se observar que o desvio padrão dos valores de resistência à carga vertical da garrafa de PVCb é inferior ao da garrafa de PVCc. Isto ocorre em função da distribuição de massa mais uniforme obtida na transformação da embalagem de PVCb (injeção e sopro).

A resistência a carga vertical é importante para relacionar com a altura máxima de empilhamento. A melhoria desse parâmetro permite economia da área de estocagem em armazéns e centros de distribuição e maior garantia de integridade física e aparência da embalagem, quando da exposição nos pontos de venda (CORRÊA NETO, 1998). Por esta razão, torna-se importante a avaliação da resistência à carga vertical das garrafas com o produto, nas condições de armazenamento.

Os dados de resistência à carga vertical das garrafas cheias e com tampa acondicionadas à temperatura ambiente e a 35 °C estão apresentados na *Tabela 15*.

TABELA 15. Resistência à carga vertical das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc utilizadas para o acondicionamento de aguardente de cana, cheia e com tampa

Amostra T ambiente	Carga Média (kgf)	dp	Amostra T (35°C)	Carga Média (kgf)	dp
PP	63,8955	0,3192	PP	61,1871	3,5111
PET	64,1212	0,0000	PET	63,8955	0,3192
PVCb	61,8642	2,5535	PVCb	53,2876	1,2768
PVCc	63,8955	0,3192	PVCc	61,8642	2,5535

n=2

(n = número de amostras analisadas, dp = desvio padrão e CV = coeficiente de variação)

As garrafas de PET apresentam maior resistência a deformação, seguidas das garrafas de PVCc e PP. As garrafas de PVCb mais uma vez apresentaram valores para carga máxima inferiores. Nota-se que as garrafas com o produto apresentam resistência à carga vertical bem maiores que as vazias. Assim valores de altura máxima de empilhamento relacionados a valores obtidos para garrafas vazias e sem tampas podem ser subestimados.

4.1.5 - Integridade do fechamento

As garrafas de PVCb e PVCc fechadas com tampa de rosca não apresentaram vazamento da solução de azul de metileno, após 24 horas de teste (ABNT n° 23.05.08-002 - 1989).

Das garrafas fechadas com tampa de pressão, somente as de PP mostraram pequeno vazamento, que ocorreu no lacre e na parte inferior da tampa, onde ela se prende a garrafa. As garrafas de PET não apresentaram vazamento. Este fato pode

ser justificado pelo melhor acabamento da "terminação", obtido no processo de injeção das pré-formas.

Enquanto as garrafas de PET são formadas através de injeção e sopro, as de PP são produzidas através de extrusão e sopro. Na moldagem por injeção e sopro, inicialmente o material extrusado é injetado no molde de uma pré-forma. É nesta fase que são formados o gargalo e a rosca da garrafa, conferindo, assim, maior hermeticidade a embalagem, quando comparadas às produzidas por extrusão e sopro, na qual a massa extrusada forma um tubo (*parison*) que é fechado na parte inferior e soprado obtendo a moldagem da garrafa no formato desejado (FINCH, 1992). Assim as garrafas de PP utilizadas no acondicionamento da aguardente de cana não possuem um sistema de fechamento adequado.

4.1.6 - Taxa de permeabilidade ao oxigênio

As taxas de permeabilidade ao oxigênio das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc e dos sistemas de embalagem (garrafas + tampas) obtidas através do instrumento de transmissão de oxigênio OX TRAN são apresentadas na *Tabela 16*.

TABELA 16. Taxa de Permeabilidade ao oxigênio das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc e dos sistemas de embalagem utilizados para o acondicionamento de aguardente de cana, a 25°C

Embalagem	Permeabilidade ao O ₂ (ml/garrafa.dia)	
	Garrafa	Garrafa + Tampa
PP	1,1875	>25
PET	0,0788	11,50
PVCb	0,0965	0,0950
PVCc	0,1013	0,1325

n=2

(n = número de amostras analisadas)

A garrafa de PP foi a que apresentou menor barreira ao oxigênio das embalagens estudadas, enquanto a de PET apresentou menor taxa de permeabilidade e, portanto, maior barreira. Para a garrafa de PVC comum, observou-se taxa de permeabilidade superior a da biorientada, o que mostra que as garrafas sopradas com biorientação, apresentam maior barreira ao oxigênio.

Embora um aumento na barreira seja esperado quando certos plásticos sofrem orientação, este aumento é modesto quando comparado com o efeito que exerce a composição química do polímero. A orientação induz a um maior grau de cristalização e pode ser usada na redução da permeabilidade de polímeros que têm, por natureza, boas características de barreira (BROWN, 1992).

É sabido que os cristais influenciam a permeabilidade pois criam barreiras à trajetória do permeante (MICHAEL & BRIXLER, 1961).

Um estudo da permeabilidade do sistema de embalagem, para a verificação da influência das características da embalagem no envelhecimento da aguardente de cana, seria mais apropriado. Para isso, foi realizado o teste, nas mesmas condições do anterior, com o sistema completo (garrafa com tampa). Os valores da taxa de permeabilidade ao oxigênio dos sistemas estudados estão apresentados na *Tabela 16*.

Os sistemas formados pelas garrafas de PET e PP e suas respectivas tampas, apresentaram elevada taxa de permeabilidade ao oxigênio quando comparados aos valores obtidos para garrafas, enquanto os sistemas formados pelas garrafas de PVC comum e biorientado e suas respectivas tampas, apresentaram valores muito próximos aos obtidos para a garrafa. Cabe lembrar, que as garrafas de PP e PET, possuíam tampas de pressão, enquanto que as garrafas de PVC comum e biorientado, tampas de rosca, que deixaram as garrafas hermeticamente fechadas e, portanto, a entrada do gás continuou principalmente

pelas paredes do material, ou seja, via processo de difusão e através do material plástico da tampa.

4.1.7 - Permeabilidade ao vapor de água

As Figuras 4 e 5 representam a perda de água das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc à temperatura ambiente e a 35°C, respectivamente.

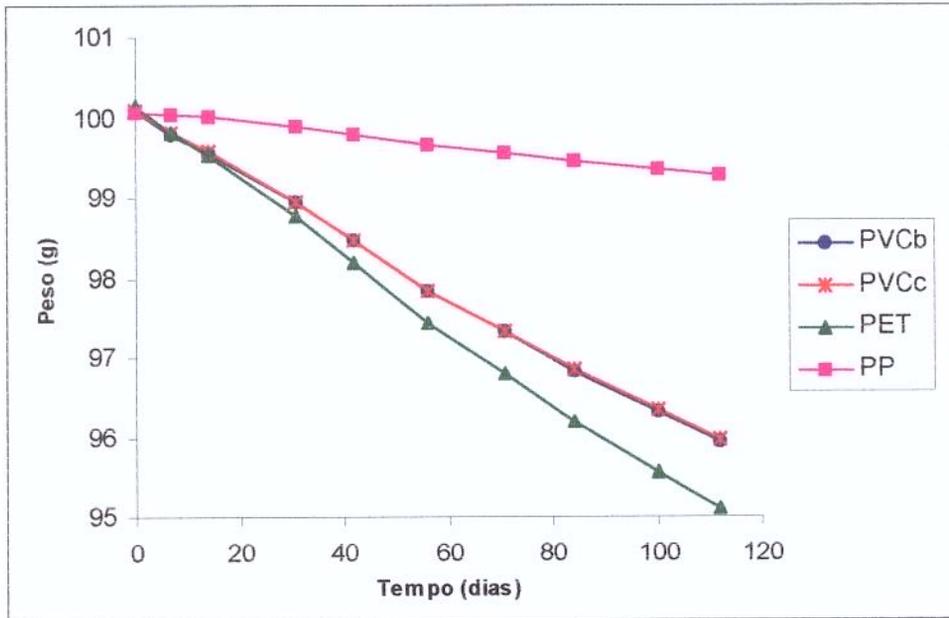


FIGURA 4. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados à temperatura ambiente, 0%UR (lado externo) e 100%UR (lado interno)

Segundo FARIA (1998), quando o sistema de fechamento é deficiente como nas garrafas de PP e PET, a passagem de gás fica em função da falta de hermeticidade, ou seja através dos defeitos da tampa ou devido a falta de um componente selante (anel de vedação).

Com o tempo de condicionamento experimental, a perda de peso das garrafas de PET torna-se mais evidente, enquanto que nas garrafas de PP, não se verifica uma diminuição acentuada no peso.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to ensure the validity of the results.

3. The third part of the document describes the different types of data that are collected and how they are used to inform decision-making. It notes that a combination of quantitative and qualitative data is often used to provide a comprehensive view of the organization's performance.

4. The fourth part of the document discusses the challenges and limitations of data collection and analysis. It identifies common issues such as data quality, bias, and incomplete information, and offers strategies to address these challenges.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that the organization remains on track and is able to adapt to changing circumstances.

6. The sixth part of the document provides a detailed overview of the data collection and analysis process, including the specific steps and tools used. This section is intended to provide a clear and concise guide for anyone involved in the process.

7. The seventh part of the document discusses the importance of data security and privacy. It outlines the measures that should be taken to protect sensitive information and ensure compliance with relevant regulations.

8. The eighth part of the document describes the different types of data that are collected and how they are used to inform decision-making. It notes that a combination of quantitative and qualitative data is often used to provide a comprehensive view of the organization's performance.

9. The ninth part of the document discusses the challenges and limitations of data collection and analysis. It identifies common issues such as data quality, bias, and incomplete information, and offers strategies to address these challenges.

10. The tenth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that the organization remains on track and is able to adapt to changing circumstances.

11. The eleventh part of the document provides a detailed overview of the data collection and analysis process, including the specific steps and tools used. This section is intended to provide a clear and concise guide for anyone involved in the process.

12. The twelfth part of the document discusses the importance of data security and privacy. It outlines the measures that should be taken to protect sensitive information and ensure compliance with relevant regulations.

13. The thirteenth part of the document describes the different types of data that are collected and how they are used to inform decision-making. It notes that a combination of quantitative and qualitative data is often used to provide a comprehensive view of the organization's performance.

14. The fourteenth part of the document discusses the challenges and limitations of data collection and analysis. It identifies common issues such as data quality, bias, and incomplete information, and offers strategies to address these challenges.

As garrafas de PVC comum e biorientado, apresentam tendências semelhantes em relação a perda de água.

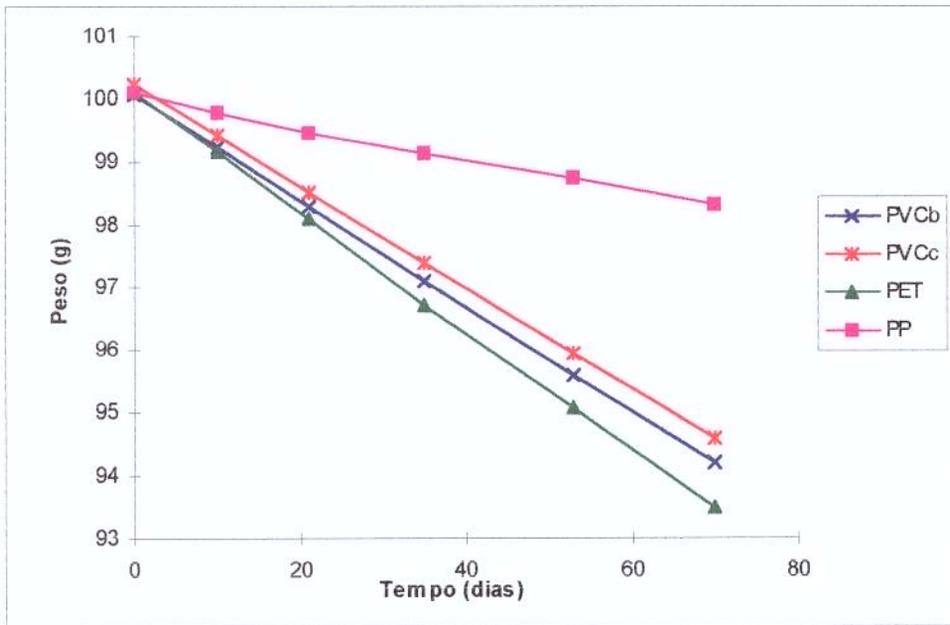


FIGURA 5. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados a 35°C, 0%UR (lado externo) e 100%UR (lado interno)

A 35°C a tendência das curvas não se altera, mas pode-se observar uma pequena diferença entre a taxa de permeabilidade do PVC biorientado e do comum, sendo este último, maior barreira ao vapor de água.

A partir da inclinação das curvas das *Figuras 4 e 5*, obtidas por método gravimétrico, calculou-se as taxas de permeabilidade ao vapor de água das garrafas. As *Tabelas 17 e 18* mostram os valores das TPVA a 0% de umidade relativa no lado externo e 100% no lado interno, temperatura ambiente e 35 °C.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to ensure the validity of the results.

3. The third part of the document describes the different types of data that are collected and analyzed. It includes information on both quantitative and qualitative data, as well as the specific variables being measured.

4. The fourth part of the document discusses the various statistical techniques used to analyze the data. It covers both descriptive and inferential statistics, as well as the use of regression analysis and other advanced methods.

5. The fifth part of the document describes the different ways in which the results of the analysis are presented and communicated. It includes information on the use of tables, graphs, and other visual aids to make the data more accessible and understandable.

6. The sixth part of the document discusses the various challenges and limitations associated with data collection and analysis. It highlights the need for careful planning and execution to ensure the quality and reliability of the data.

7. The seventh part of the document describes the different ways in which the results of the analysis are used to inform decision-making and improve organizational performance. It includes information on the use of data-driven insights to identify areas for improvement and to develop effective strategies.

8. The eighth part of the document discusses the various ethical considerations associated with data collection and analysis. It highlights the need for transparency and accountability in the use of data, as well as the importance of protecting the privacy and confidentiality of the information.

9. The ninth part of the document describes the different ways in which the results of the analysis are used to inform policy-making and the development of new programs and initiatives. It includes information on the use of data to identify trends and patterns that can inform the design of effective interventions.

10. The tenth part of the document discusses the various ways in which the results of the analysis are used to inform the development of new products and services. It includes information on the use of data to identify customer needs and preferences, as well as the importance of using data to inform the design and development of new offerings.

TABELA 17. Taxa de permeabilidade ao vapor de água à temperatura ambiente, 0% UR (lado externo) e 100% UR (lado interno)

Material	Regressão Linear	R ²	TPVA g/embalagem.dia
PP	$y = -0.0074x + 100.09$	0.9967	0.0074
PET	$y = -0.0459x + 100.12$	0.9984	0.0459
PVCb	$y = -0.0375x + 100.06$	0.9982	0.0375
PVCc	$y = -0.0375x + 100.06$	0.9981	0.0375

Nota-se que os valores obtidos para a garrafa de PP são inferiores, quando comparados com os obtidos pelas garrafas de PET, PVCb e PVCc. SALAME (1989) afirmou que polímeros hidrofóbicos, como é o caso das poliolefinas, normalmente têm baixa permeabilidade ao vapor de água e o PP pertencendo a este grupo deve seguir esta tendência.

TABELA 18. Taxa de permeabilidade ao vapor de água a 35°C, 0% UR (lado externo) e 100% UR (lado interno)

Material	Regressão Linear	R ²	TPVA g/embalagem.dia
PP	$y = -0.0248x + 100.03$	0.9957	0.0248
PET	$y = -0.0946x + 100.09$	0.9999	0.0946
PVCb	$y = -0.0841x + 100.05$	0.9999	0.0841
PVCc	$y = -0.0808x + 100.23$	0.9999	0.0808

Em todas as garrafas estudadas, com o aumento da temperatura, o valor da taxa de permeabilidade também aumenta. É esperado que para polímeros hidrofóbicos (isto é, não interagem por reação química ou dilatação com a água presente) e intervalos de temperatura que não contenham a temperatura de transição vítrea, o modelo de Arrhenius seja seguido (BROWN, 1992):

[The page contains extremely faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the document. The text is arranged in approximately 15 horizontal lines across the page.]

$$P = P_0 \cdot e^{-E_p/RT}$$

onde P_0 é constante, independente da temperatura e E_p é a energia de ativação para a permeação.

4.1.8 - Permeabilidade ao etanol

As Figuras 6 e 7 representam a perda de etanol das garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc à temperatura ambiente e a 35°C.

Pode-se observar que houve perda de peso em todas nas condições estudadas, sendo praticamente linear nas diferentes embalagens à temperatura ambiente, enquanto que a 35°C, a garrafa de PET, teve uma comportamento diferente após 10 dias.

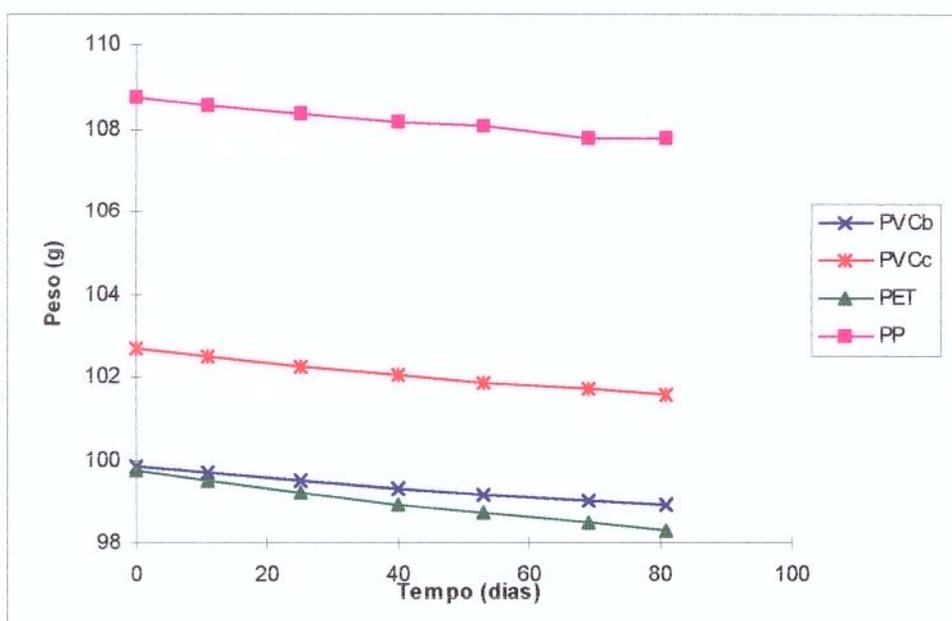


FIGURA 6. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados à temperatura ambiente, 0%UR (lado externo) e etanol (lado interno)

1. Introduction

2. Background

3. Methodology

4. Results

5. Discussion

6. Conclusion

7. References

8. Appendix

9. Acknowledgements

10. Contact Information

11. Disclaimer

12. Glossary

13. Bibliography

14. Index

15. Table of Contents

16. Executive Summary

17. Abstract

18. Introduction

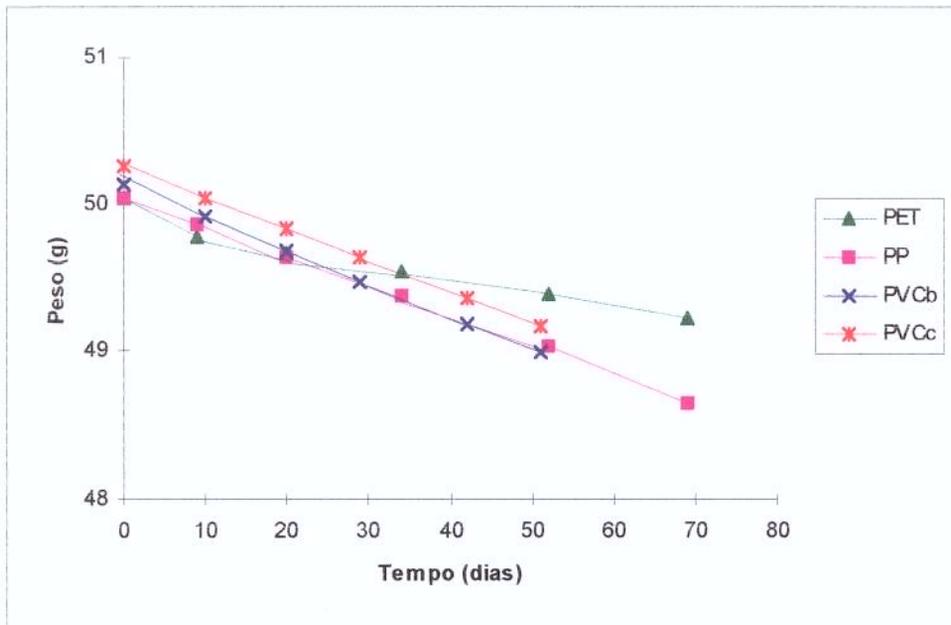


FIGURA 7. Peso dos sistemas de embalagem (garrafas e tampa) de PP, PET, PVCb e PVCc utilizados para o envase de aguardente de cana, acondicionados a 35°C, 0%UR (lado externo) e etanol (lado interno)

A Tabela 19 mostra os valores da Taxa de Permeabilidade ao etanol a 0% de umidade relativa e temperatura ambiente. Pode-se observar que os valores obtidos para as diferentes embalagens são muito próximos, sendo que a garrafa de PET possui a maior taxa de permeabilidade ao etanol.

TABELA 19. Taxa de permeabilidade ao etanol à temperatura ambiente e 0% UR (lado externo)

Material	Regressão Linear	R ²	TP Etanol g/embalagem.dia
PP	$y = -0.0125x + 108.71$	0.9828	0.0125
PET	$y = -0.0175x + 99.671$	0.9934	0.0175
PVCb	$y = -0.0111x + 99.786$	0.9921	0.0111
PVCc	$y = -0.0135x + 102.62$	0.9940	0.0135



The graph illustrates the relationship between two variables over a 20-year period. The first variable, marked with blue 'x's, shows a consistent linear increase from 10 to 30. The second variable, marked with red '+s, also shows a consistent linear increase, starting at 20 and reaching 40. The two lines are parallel, indicating that both variables are growing at the same rate. The overall trend is positive, suggesting that both variables are increasing over time.

This analysis highlights the parallel growth of the two variables. The data points for the first series are: (1980, 10), (1982, 12), (1984, 14), (1986, 16), (1988, 18), (1990, 20), (1992, 22), (1994, 24), (1996, 26), (1998, 28), (2000, 30). The data points for the second series are: (1980, 20), (1982, 22), (1984, 24), (1986, 26), (1988, 28), (1990, 30), (1992, 32), (1994, 34), (1996, 36), (1998, 38), (2000, 40). The slope for both series is 1 unit per 2 years.

Na *Tabela 20* verifica-se a Taxa de Permeabilidade ao etanol a 0% de umidade e 35°C. Como era de se esperar, houve um acréscimo na taxa com a elevação da temperatura. Apenas para a garrafa de PET esta tendência não foi verificada.

TABELA 20. Taxa de permeabilidade ao etanol a 35°C e 0% UR (lado externo)

Material	Regressão Linear	R ²	TP Etanol g/embalagem.dia
PP	$y = -0.0199x + 50.041$	0.9990	0.0199
PET	$y = -0.0106x + 49.95$	0.9534	0.0106
PVCb	$y = -0.0226x + 50.136$	0.9999	0.0226
PVCc	$y = -0.0211x + 50.252$	1.0000	0.0211

Apesar de seguir os mesmos princípios de solução e difusão de gases e líquidos, na permeação de vapores orgânicos é comum a interação do permeante com o material e conseqüentemente os coeficientes de solubilidade e difusividade são afetados pela concentração e pressão do permeante (BROWN, 1992). Além disso, um polímero pode ser boa barreira a determinados compostos e não tão boa a outros (GARCIA *et al.*, 1989).

4.2 - Análises físico-químicas da aguardente de cana

A aguardente de cana adquirida em garrafas de vidro, foi inicialmente submetida à análise de grau alcoólico, acidez total titulável, acidez volátil e acidez fixa, a fim de obter sua caracterização, conforme os resultados expressos na *Tabela 21*.

TABELA 21. Caracterização físico-química da aguardente de cana

Parâmetros	Média
Grau Alcoólico (°GL)	39
Densidade (g/ml)	0.95132
Acidez Total (g/100mg de álcool anidro)	0.0188
Acidez Volátil (g/100mg de álcool anidro)	0.0120
Acidez Fixa (g/100mg de álcool anidro)	0.0068

Após 11, 13, 15 e 17 meses foram realizadas determinações físico-químicas nas amostras de aguardente estocadas à temperatura ambiente e a 35°C e acondicionadas em garrafas de vidro e plásticas (PP, PET, PVCb e PVCc), a fim de verificar a ocorrência de diferenças entre as amostras em função do tempo de armazenamento.

4.2.1 - Álcool em volume e densidade

As *Figuras 8 e 9* apresentam a variação do teor alcoólico da aguardente de cana acondicionada nas garrafas e deixadas à temperatura ambiente e a 35°C, respectivamente. As médias das análises e os resultados estatísticos referente a variação do grau alcoólico em função do tempo de armazenamento e em função do material estudado estão apresentadas nas *Tabelas II.1 e II.2*, do Anexo II. Inicialmente, todas as amostras possuíam 39% de álcool.

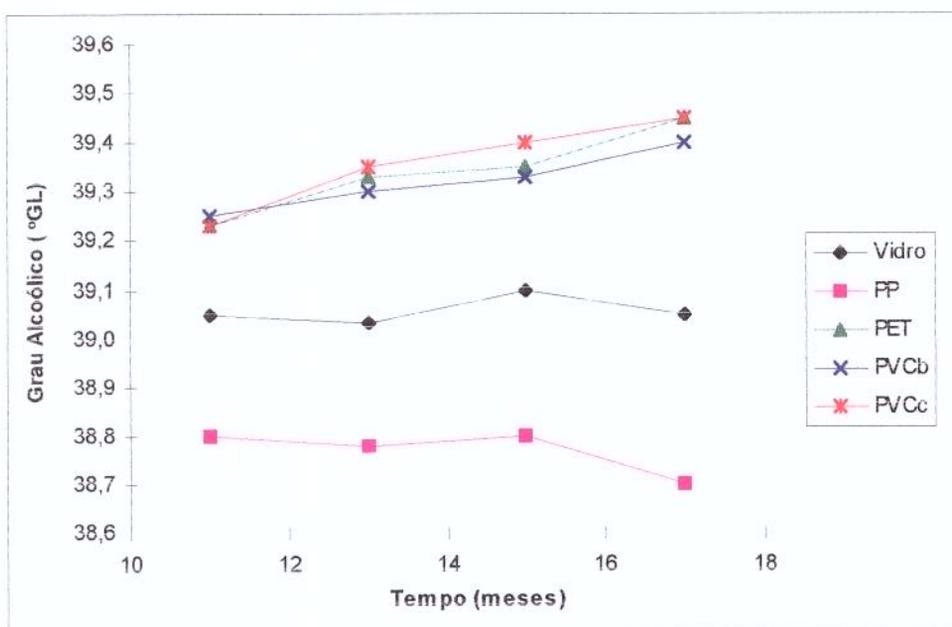


FIGURA 8. Comportamento do grau alcoólico da aguardente de cana acondicionada a temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento

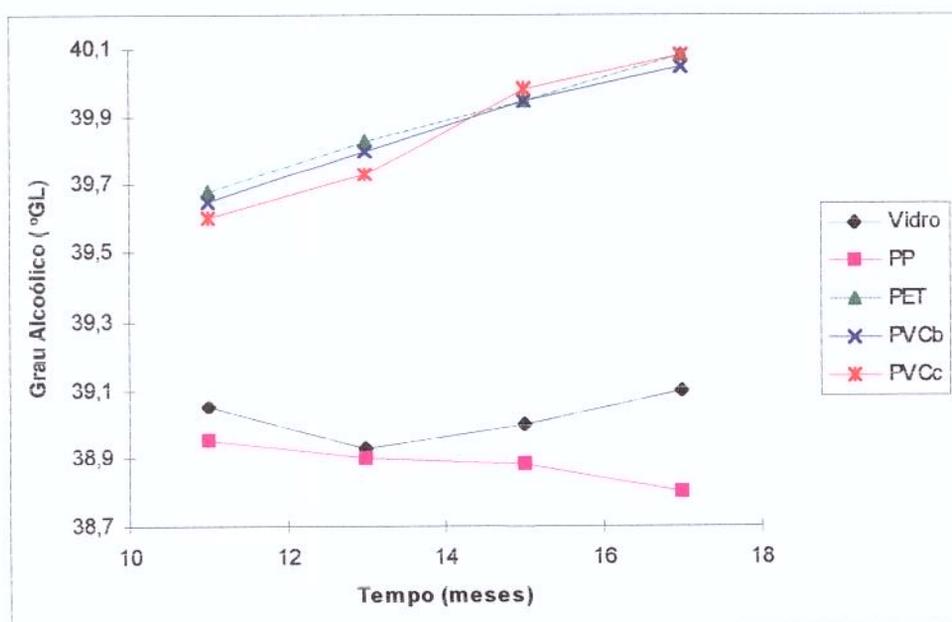


FIGURA 9. Comportamento do grau alcoólico da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento

É possível verificar através das *Figuras 8 e 9* e com auxílio das *Tabelas II.1 e II.2* do Anexo II, que o teor de álcool da bebida acondicionada em garrafas de vidro não altera significativamente com o tempo de estocagem à temperatura ambiente e a 35°C. Observou-se também, que não houve diferença significativa ($p < 0.05$) na aguardente acondicionada em garrafas de vidro em relação à amostra controle, estocada a -16°C.

Quando acondicionada em garrafas de polipropileno, observou-se a queda no teor alcoólico da aguardente de cana, armazenada à temperatura ambiente e a 35°C. Esta diminuição significativa ($p < 0.05$) pode ser confirmada pelas *Tabelas II.1 e II.2* do Anexo II. Uma possível explicação para este fato, é a maior difusão do álcool etílico, em relação a água, em garrafas de PP ou a oxidação de álcool pela alta difusão de oxigênio.

O aumento ou queda do teor alcoólico da aguardente de cana acondicionada em garrafas de plástico pode ser relacionado com as taxas de permeabilidade ao vapor de água e ao etanol. Assim, pode-se esperar que o teor de álcool aumente numa velocidade proporcional à da perda de água ou diminua na velocidade da perda de etanol, porém, um processo não elimina o outro e, portanto na mesma garrafa haverá perda de água e álcool.

As *Tabelas 17 e 18* do item 4.1.7 e as *Tabelas 19 e 20* do item 4.1.8 que apresentam as taxas de permeabilidade ao vapor de água e ao etanol em garrafas de PP, mostram uma pequena tendência desta embalagem a perda de etanol em relação a água e, portanto, uma ligeira queda no grau alcoólico é esperada.

Pode-se ainda afirmar que o grau alcoólico desta aguardente é significativamente menor do que o do controle e daquelas acondicionadas em vidro, PET, PVCb, PVCc nas condições de armazenamento estudadas. Porém, tanto as amostras deixadas à temperatura ambiente, quanto aquelas deixadas a 35°C, após

17 meses, continuam de acordo com os padrões legais vigentes, que estabelecem o grau alcoólico mínimo de 38°GL e máximo 54°GL para aguardente de cana (BRASIL, 1997)

As *Figuras 8 e 9* mostram o teor alcoólico da bebida acondicionada nas garrafas de PET, PVCb e PVCc aumentando com o tempo de estocagem. Esta elevação é mais pronunciada nas garrafas armazenadas a 35°C, que representam o envelhecimento acelerado. Enquanto as bebidas armazenadas nestas garrafas à temperatura ambiente tiveram aumento de aproximadamente 1% no teor alcoólico, nas deixadas a 35°C, o aumento foi de 3%, após 17 meses.

Este fato pode ser confirmado através das taxas de permeabilidade ao vapor de água apresentadas nas *Tabelas 17 e 18* do item 4.1.7 e ao etanol mostradas nas *Tabelas 19 e 20* do item 4.1.8. As garrafas de PET, PVCb e PVCc apresentaram taxa de permeabilidade ao vapor de água superior à permeação de etanol, sugerindo que existe uma preferência à perda de água em relação ao etanol nestas embalagens, aumentando o teor alcoólico.

Além desta elevação com o tempo de armazenamento, pode-se verificar nas *Tabelas II.1 e II.2* do Anexo II que o poder alcoólico da aguardente acondicionada em PET, PVCb e PVCc diferem tanto da amostra controle quanto do vidro e da garrafa de polipropileno, apresentando teor alcoólico significativamente ($p < 0.05$) maior.

AYLOTT & MACLACHLAN (1986) verificaram após 12 meses de acondicionamento de uísque em garrafas miniaturas de PET, aumento de aproximadamente 1% no teor alcoólico e associaram este efeito a uma maior perda de água comparada ao álcool através do sistema de embalagem.

Em conseqüência das mudanças no grau alcoólico, a densidade das aguardentes também sofreu alterações. As *Figuras 10 e 11* apresentam o

comportamento da densidade em relação ao tempo de armazenamento para a aguardente à temperatura ambiente e a 35°C, respectivamente.

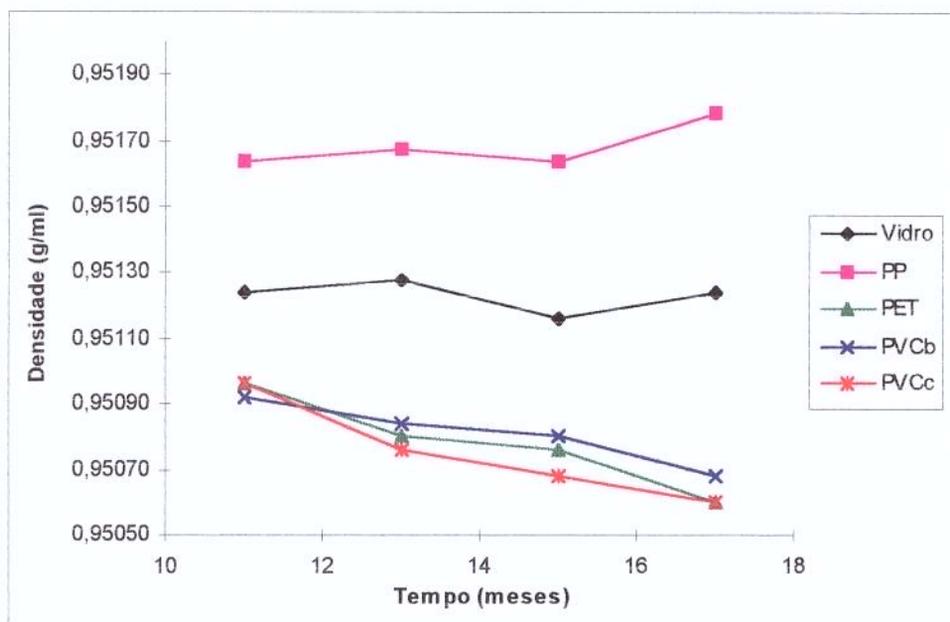


FIGURA 10. Comportamento da densidade da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento

1. $\frac{1}{2} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{6}$

2. $\frac{1}{4} \times \frac{1}{5} = \frac{1}{20}$

3. $\frac{1}{6} \times \frac{1}{7} = \frac{1}{42}$

4. $\frac{1}{8} \times \frac{1}{9} = \frac{1}{72}$

5. $\frac{1}{10} \times \frac{1}{11} = \frac{1}{110}$

6. $\frac{1}{12} \times \frac{1}{13} = \frac{1}{156}$

7. $\frac{1}{14} \times \frac{1}{15} = \frac{1}{210}$

8. $\frac{1}{16} \times \frac{1}{17} = \frac{1}{272}$

9. $\frac{1}{18} \times \frac{1}{19} = \frac{1}{342}$

10. $\frac{1}{20} \times \frac{1}{21} = \frac{1}{420}$

11. $\frac{1}{22} \times \frac{1}{23} = \frac{1}{506}$

12. $\frac{1}{24} \times \frac{1}{25} = \frac{1}{600}$

13. $\frac{1}{26} \times \frac{1}{27} = \frac{1}{702}$

14. $\frac{1}{28} \times \frac{1}{29} = \frac{1}{812}$

15. $\frac{1}{30} \times \frac{1}{31} = \frac{1}{930}$

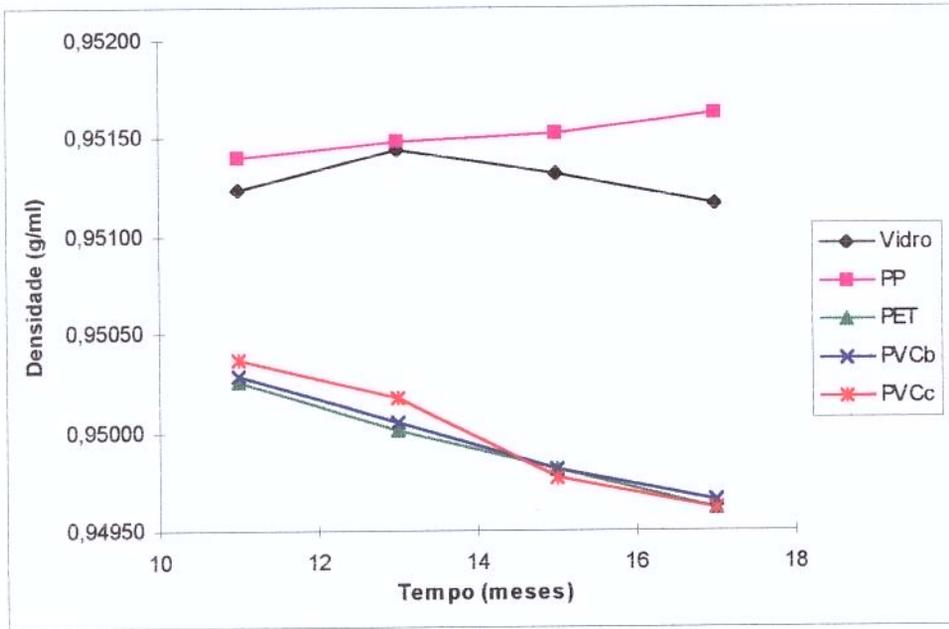


FIGURA 11. Comportamento da densidade da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento

Aguardentes com maior teor alcoólico apresentam menor valor para densidade, fato este observado para bebida em garrafas de PET, PVCb e PVCc, assim como, a queda do grau alcoólico em garrafas de PP levam a um aumento da densidade.

4.2.2 - Acidez total titulável (ATT)

As Figuras 12 e 13 mostram a evolução da acidez total da aguardente de cana estocada à temperatura ambiente e a 35°C.



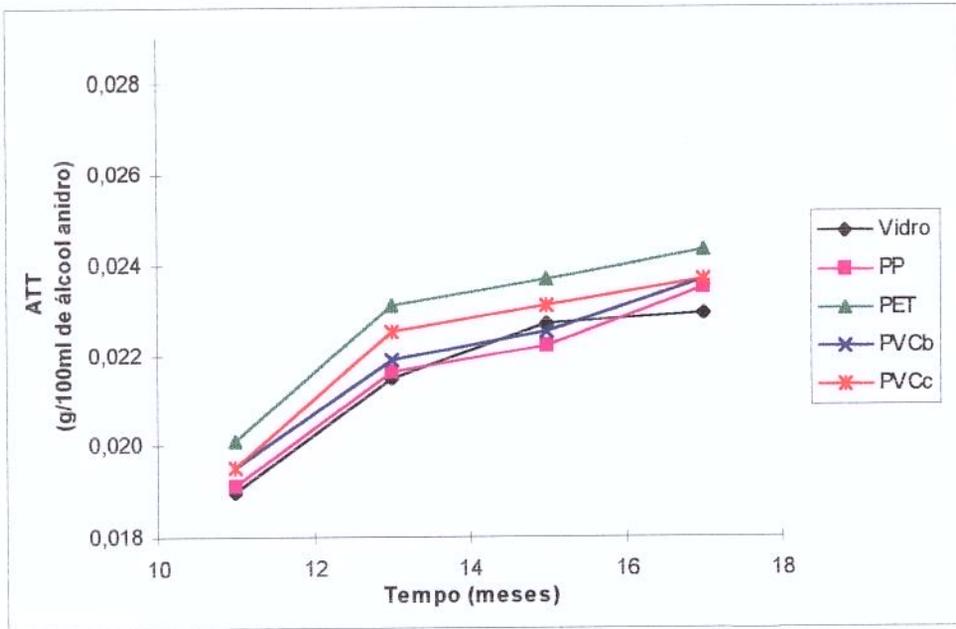


FIGURA 12. Comportamento da acidez total da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento

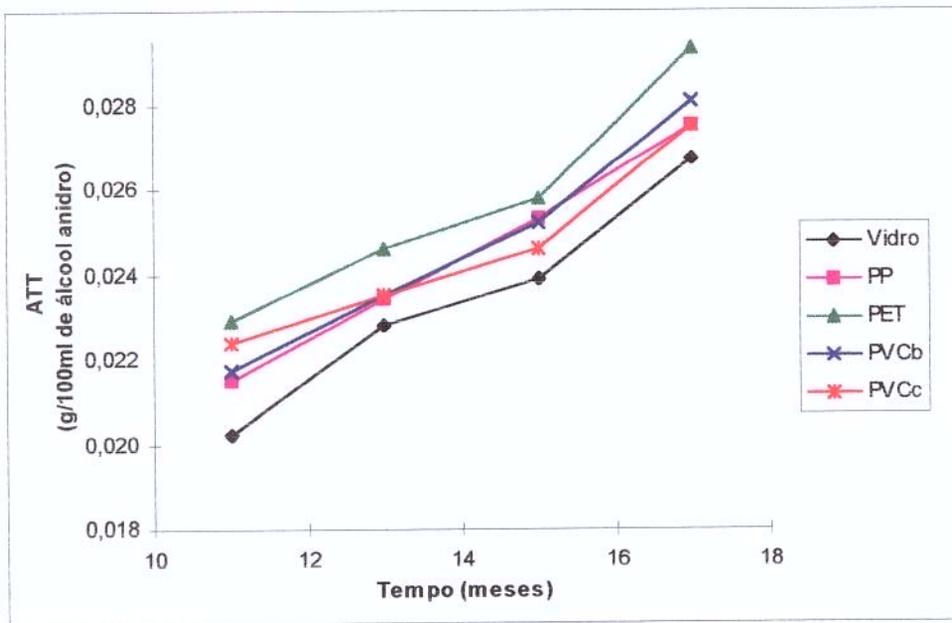


FIGURA 13. Comportamento da acidez total da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento

1990
1995
2000
2005



1990
1995
2000
2005



O valor para acidez, embora lentamente, é crescente para todos os tipos de embalagem estudados, incluindo o vidro. Verifica-se que com o envelhecimento da bebida, a acidez total vai sendo elevada. Este fato, pode ser confirmado através das Tabelas II.5 e II.6 do Anexo II.

É possível verificar que após 13 meses de estocagem à temperatura ambiente as aguardentes envasadas nas diversas garrafas diferem significativamente ($p < 0.05$) da amostra controle e não diferem significativamente entre si, embora a amostra acondicionada em garrafas de PET apresente um valor superior ao das outras.

Quando estocadas a 35°C observa-se que o valor da acidez total da amostra controle é significativamente menor ($p < 0.05$) do que as demais, após 11 meses de estocagem. Além disso, a aguardente da garrafa de PET, após 17 meses de acondicionamento, apresentou acidez total significativamente superior ($p < 0.05$) ao valor daquela estocada em garrafa de vidro.

VALSECHI (1962) observou que pelo envelhecimento natural, as aguardentes ficam com sua acidez elevada em consequência da oxidação do álcool pela ação do oxigênio do ar. Esta ação é acelerada pela temperatura do ambiente.

REAZIN *et al.* (1976) e REAZIN (1981), sugeriram que entre as reações que ocorrem no envelhecimento da aguardente de cana está a oxidação de acetaldeído formando ácido acético para posterior produção de acetato de etila como pode ser observado na *Figura 1*. Concluíram que o ácido acético, o acetaldeído e o acetato de etila foram formados a partir do etanol. Porém, parte do ácido acético foi formado de outras fontes. NISHIMURA *et al.* (1983) demonstraram que o extrato do barril de madeira é indispensável para oxidação de etanol a acetaldeído.

Na produção de garrafas de PET há a formação de acetaldeído por termodegradação parcial da resina, principalmente na etapa de injeção de pré-

formas. Este acetaldeído, fica retido na parede da pré-forma após o resfriamento e difunde-se lentamente com o tempo e temperatura de estocagem (ANJOS, 1995). No caso da elevação significativa da acidez em embalagens de PET, a contribuição do acetaldeído pode ser significativa já que esse produto, além de existir na aguardente de cana, ele difunde da embalagem para a bebida, transformando-se em ácido acético, principalmente com a elevação da temperatura.

O ácido acético é o maior contribuinte do total de ácidos em bebidas maturadas (ONISHI *et al.*, 1977). Além disso, a acidez total pode ser definida como a soma dos ácidos voláteis e fixos. Dessa forma, um estudo da acidez volátil e fixa pode ser útil para o esclarecimento deste comportamento.

4.2.3 - Acidez volátil

O comportamento da acidez volátil das aguardentes de cana acondicionada em garrafas de vidro e plásticas (PP, PET, PVCb e PVCc) estocadas à temperatura ambiente e a 35°C pode ser observado nas *Figuras 14 e 15*.

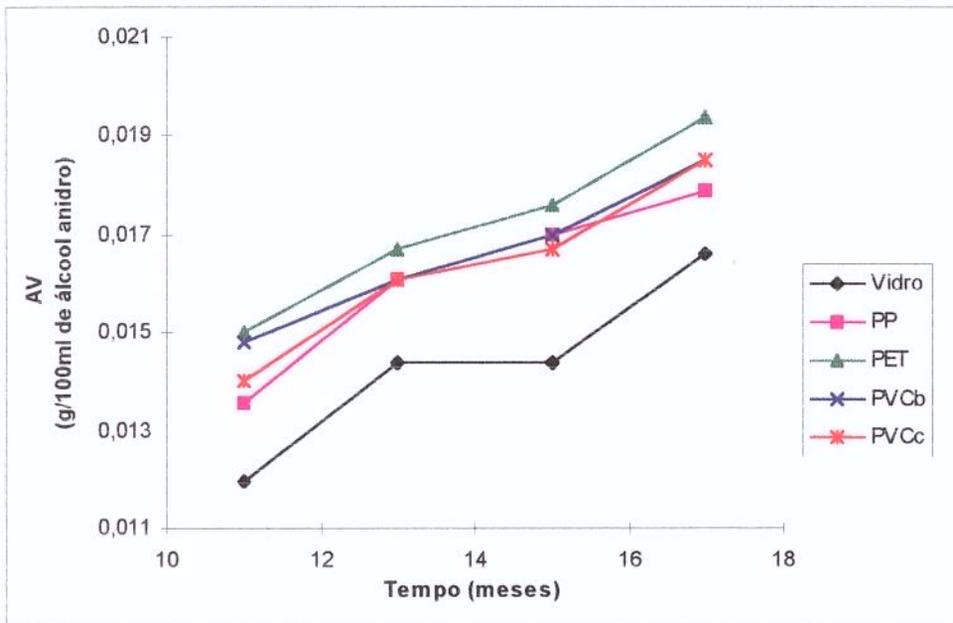


FIGURA 14. Comportamento da acidez volátil da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento

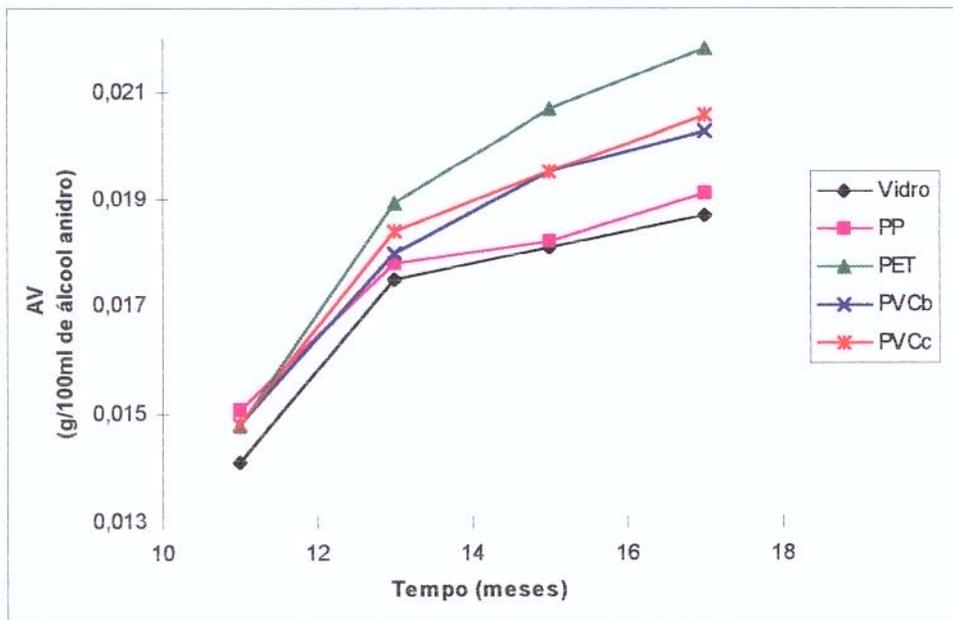


FIGURA 15. Comportamento da acidez volátil da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento



A legislação brasileira permite uma concentração máxima de ácidos voláteis, expressa como ácido acético, de até 0.150g/100ml de álcool anidro (BRASIL, 1997). Nota-se que os valores, para todas as amostras estudadas, estão muito abaixo deste limite, sendo pouco expressivo, porém pode ser observada uma pequena elevação em função do tempo de armazenamento. Através das *Tabelas II.7 e II.8* do Anexo II verifica-se que o aumento na acidez volátil em função do tempo é significativo ($p < 0.05$) em todas as amostras.

BALDWIN & ANDREASEN (1974) mostraram que o teor de ácidos voláteis eleva-se durante a maturação. Esta elevação segue uma função hiperbólica, sendo mais rápida nos primeiros anos de envelhecimento. REAZIN *et al.* (1976) e REAZIN (1981) mostraram que o aumento da concentração de ácidos voláteis se deve a oxidação de etanol a acetaldeído, que por sua vez, oxida-se formando ácido acético. Este ácido representa 90% do total de ácidos presentes na composição química das bebidas alcoólicas (NASCIMENTO *et al.*, 1998).

Para retardar a velocidade de reação do acetaldeído na aguardente em embalagens de PET, uma alternativa seria a estocagem a baixas temperaturas, pois o acetaldeído coexiste na forma hidratada com água, $H_3C-C(OH)_2$, sendo que essa fração hidratada reduz-se sensivelmente com o aumento da temperatura (ANJOS, 2001).

Verifica-se na *Tabelas II.7* do Anexo II que as aguardentes diferem significativamente ($p < 0,05$) da amostra controle após 17 meses de acondicionamento. Além disso, as amostras acondicionadas em garrafas de PET apresentam acidez volátil significativamente maior do que as envasadas em vidro, enquanto que as bebidas embaladas em garrafas de PP, PVCb e PVCc, embora apresentem acidez volátil superior, não diferem significativamente ($p < 0,05$) do valor

obtido em garrafas de vidro, também não diferindo da aguardente envasada em embalagens de PET.

A *Tabela II.8* do Anexo II, mostrou que a 35°C as aguardentes diferem ($p < 0,05$) do controle. A bebida envasada em garrafas de PP não diferiram significativamente ($p < 0,05$) da acondicionada em garrafas de vidro, após 17 meses, porém os valores obtidos para ela são inferiores significativamente aos da aguardente acondicionada em garrafas de PET. A amostra acondicionada em garrafas de PVCb e PVCc apenas diferiram da amostra acondicionada em vidro após 17 meses de experimento, entretanto não são verificadas significâncias ($p < 0,05$) nas diferenças obtidas em relação às amostras acondicionadas nas outras embalagens plásticas. Mais uma vez a amostra envasada em PET apresentou valor para acidez volátil superior as outras sendo, portanto, maior a velocidade de formação do ácido acético nesta garrafa.

Uma possível explicação para o fato da garrafa de PET apresentar maior concentração de ácidos voláteis, é a presença de acetaldeído nesta embalagem (ANJOS, 1995), que pode ser formado a partir da degradação de grupos terminais hidroxietílicos ou por decomposição de ligações ésteres. Desta forma, nas garrafas de PET, uma quantidade excedente de acetaldeído fica disponível, possibilitando sua oxidação e tendo como consequência, a formação de ácido acético.

REAZIN (1981) estimou que grande parte do ácido acético produzido durante o envelhecimento é proveniente de componentes do barril de madeira. NISHIMURA *et al.* (1983) confirmaram que considerável parte do ácido acético é derivado de um precursor presente na madeira. Por esta razão, pode ser esperado um aumento mais acentuado na concentração de ácidos voláteis, na bebida envelhecida em tonéis de madeira. Todavia, em garrafas as diferenças poderão ser atribuídas às características de cada embalagem. Durante a estocagem de

aguardente em barris, ocorre a microoxigenação através dos poros da madeira, o que contribui para as reações de aldeídos e outros compostos (ANJOS, 2001).

4.2.4 - Acidez fixa

As Figuras 16 e 17 mostram o comportamento da acidez fixa da aguardente, com o tempo de armazenamento em garrafas de vidro e plásticas à temperatura ambiente e a 35°C, respectivamente. Os resultados estatísticos estão apresentados nas Tabelas II.9 e II.10 do Anexo II.

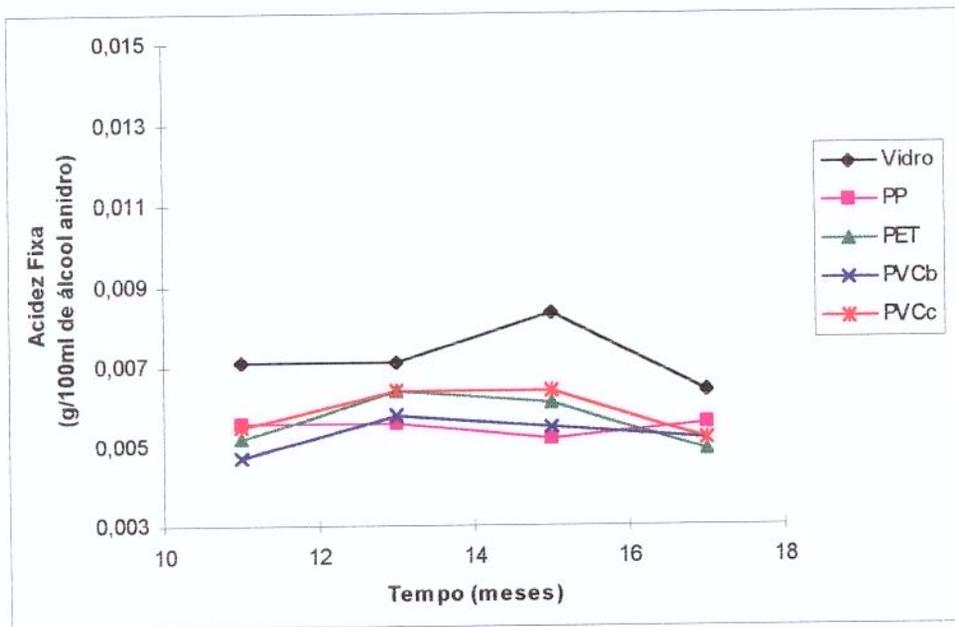


FIGURA 16. Comportamento da acidez fixa da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente em função do tempo de armazenamento

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is crucial for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to ensure the validity of the results.

3. The third part of the document describes the different types of data that are collected and how they are used to inform decision-making. It notes that a combination of quantitative and qualitative data is often used to provide a comprehensive view of the organization's performance.

4. The fourth part of the document discusses the challenges and limitations of data collection and analysis. It identifies common issues such as data quality, bias, and incomplete information, and offers strategies to address these challenges.

5. The fifth part of the document provides a summary of the key findings and conclusions of the study. It emphasizes the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that the organization remains effective and efficient in its operations.

6. The sixth part of the document offers recommendations for future research and practice. It suggests that further exploration of data collection methods and analysis techniques is needed to improve the accuracy and reliability of the results.

7. The seventh part of the document provides a final conclusion and a call to action. It encourages the organization to continue to invest in data collection and analysis to ensure long-term success and growth.

8. The eighth part of the document includes a list of references and a bibliography. It provides a comprehensive list of the sources used in the study, including books, articles, and online resources.

9. The ninth part of the document contains a list of appendices and a glossary. It provides additional information and definitions for key terms and concepts used in the study.

10. The tenth part of the document includes a list of figures and tables. It provides a visual representation of the data collected and analyzed, including charts, graphs, and tables.

11. The eleventh part of the document contains a list of footnotes and a list of references. It provides additional information and definitions for key terms and concepts used in the study.

12. The twelfth part of the document includes a list of appendices and a glossary. It provides additional information and definitions for key terms and concepts used in the study.

13. The thirteenth part of the document contains a list of footnotes and a list of references. It provides additional information and definitions for key terms and concepts used in the study.

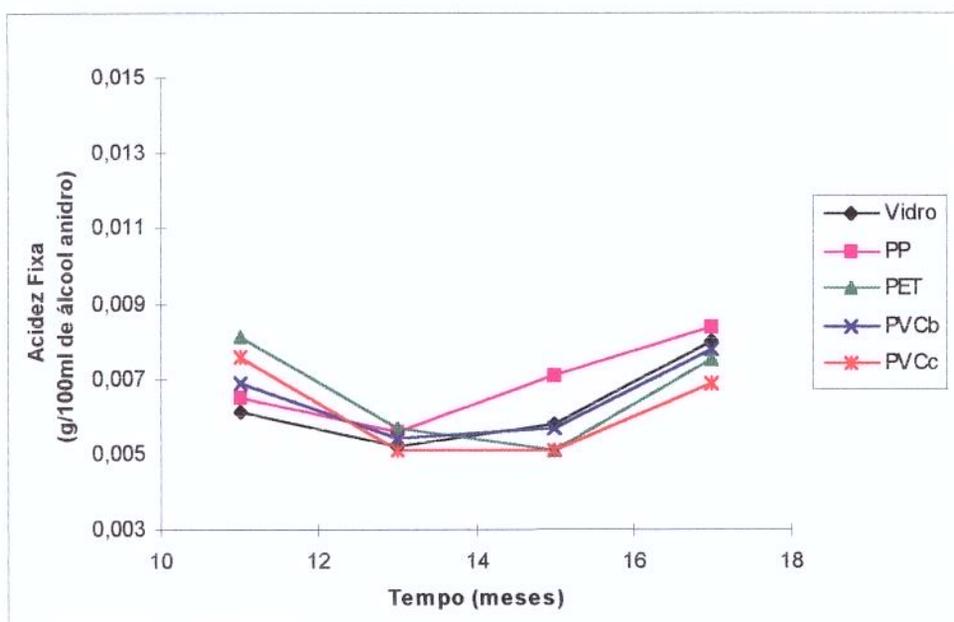


FIGURA 17. Comportamento da acidez fixa da aguardente de cana acondicionada a 35°C em função do tempo de armazenamento

Não é possível observar uma tendência de elevação ou decréscimo nos valores, em função do tempo de armazenamento. Não houve diferença significativa ($p < 0.05$) ao longo do acondicionamento, em ambas as condições de estocagem, em relação ao valor inicial, apresentado na *Tabela 21*.

Também não se verificou diferença na acidez fixa entre as garrafas estudadas, armazenadas à temperatura ambiente e a 35°C.

BALDWIN & ANDREASEN (1974) mostraram que a concentração de ácidos fixos aumenta com o envelhecimento. REAZIN (1981) concluiu que os ácidos fixos eram provenientes do barril de madeira. Ácido oxálico, ácido fumárico, succínico, metilsuccínico, entre outros, são extraídos da madeira pela solução aquosa de etanol, conforme descrito em NYKÄNEN & NYKÄNEN (1994). WITHERS *et al.* (1995) mostraram que coniferaldeídos e sinapaldeídos produzidos a partir da lignina da casca foram convertidos a vanilina, ácido vanílico, singaldeído e ácidos siríngicos por oxidação. Portanto, a maturação da aguardente de cana em garrafas

[Faint, illegible text covering the majority of the page, likely bleed-through from the reverse side.]



de plástico e vidro, na ausência dos compostos do barril de madeira, não apresenta alteração no teor de ácidos fixos.

4.3 - Análise da composição volátil

As determinações da concentração dos compostos voláteis da aguardente de cana, foram realizadas após 15 e 17 meses da data do acondicionamento. Os compostos estudados através da cromatografia foram o acetaldeído, acetato de etila, metanol, álcool propílico, álcool isobutilico e álcool isoamilico.

As *Tabelas 22 e 23* apresentam a composição volátil (acetaldeído, acetato de etila e metanol) da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente após 15 e 17 meses. Os valores elevados para os coeficientes de variação são esperados para análise cromatográfica.

TABELA 22. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 15 meses de estocagem

Embalagem	Acetaldeído	CV (%)	Ac. Etila	CV (%)	Metanol	CV (%)
Vidro	0.0272	10,63	0.0117	5,54	0.0009	21,85
PET	0.0307	9,75	0.0124	6,02	0.0011	9,60
PP	0.0297	16,00	0.0110	12,52	0.0010	24,66
PVCb	0.0260	5,72	0.0119	8,31	0.0011	15,37
PVCc	0.0287	14,41	0.0117	11,86	0.0011	13,84
Controle	0.0290	3,97	0.0130	7,00	0.0011	63,62

(CV = coeficiente de variação)

TABELA 23. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 17 meses de estocagem

Embalagem	Acetaldeído	CV (%)	Ac. Etila	CV (%)	Metanol	CV (%)
Vidro	0.0285	23,44	0.0133	15,20	0.0011	16,87
PET	0.0257	5,17	0.0113	11,73	0.0007	30,83
PP	0.0250	10,29	0.0114	6,34	0.0011	15,76
PVCb	0.0249	8,40	0.0115	1,45	0.0012	49,59
PVCc	0.0262	9,67	0.0122	1,44	0.0013	4,15
Controle	0.0290	3,97	0.0130	7,00	0.0011	63,62

(CV = coeficiente de variação)

Durante o envelhecimento, o conteúdo de aldeídos voláteis (principalmente acetaldeído), ésteres e ácidos totais aumenta no destilado (YOKOYA, 1995). Porém, a concentração dos componentes estudados, embora apresentem pequena variação, não diferem significativamente ($p \leq 0.05$) na bebida acondicionada em garrafas de vidro, PET, PP, PVCb, PVCc e na amostra controle, deixada a -16°C , já que o valor de p de F_{composto} (probabilidade de significância), calculado pelo programa estatístico SAS, em todos os casos foi maior que 0,05 (nível de significância estudado). É provável então, que as concentrações desses compostos não se alterem com a estocagem, independente da embalagem utilizada, após 17 meses de armazenamento, sem a presença dos componentes do barril de madeira.

A concentração de acetaldeído nas amostras deixadas à temperatura ambiente variou entre 0.0249 e 0.0307 g/100ml de álcool anidro, entretanto não foi verificada diferença significativa ($p \leq 0.05$). REAZIN *et al.* (1976) mostraram que a concentração de acetaldeído aumenta em mais de 4 vezes, após 4 anos de envelhecimento de uísque. A maioria desse acetaldeído é formada pela oxidação do etanol. Porém, NISHIMURA *et al.* (1983) demonstraram que a presença de extrato de carvalho é indispensável para esta oxidação.

O conteúdo de acetato de etila também não apresentou diferença significativa ($p \leq 0.05$) nas amostras acondicionadas em diferentes embalagens. A variação ficou entre 0.0110 e 0.0133g/100ml de álcool anidro.

O aumento no total de ésteres é principalmente devido ao aumento de acetato de etila (ONIH *et al.*, 1977), que é produzido por mudanças na concentração de ácido acético, etanol e água. Durante o envelhecimento uma perda de água por evaporação e/ou um aumento de ácido acético podem causar um aumento na formação de acetato de etila (REAZIN *et al.*, 1976).

Também pode-se observar nas *Tabelas 22 e 23* que o metanol variou entre 0.0007 e 0.0013 g/100ml de álcool anidro, diferença essa que não foi significativa ($p \leq 0.05$). O metanol não é obtido durante a maturação do destilado, de acordo com MAIA *et al.* (1991), ele é um componente formado durante a fermentação, pela degradação da pectina presente no mosto. Apesar de ter concentração reduzida, deve-se ter atenção, pois mesmo em pequenas doses, por longos períodos, pode causar cegueira. A legislação brasileira permite um teor máximo de 0.25ml de metanol por 100 ml de álcool anidro e, portanto, a aguardente em suas respectivas embalagens cumprem com esta especificação mesmo após 17 meses de estocagem.

Em estudo do perfil volátil de aguardente de cana, CARDELLO *et al.* (1998b) observaram que quantidades superiores de formaldeído, acetaldeído, furfural, acetato de etila e n-propanol, são encontradas nas aguardentes envelhecidas em tonéis de madeira quando comparadas à recém destilada, enquanto que as concentrações de butiraldeído, álcool isoamílico e ácido acético são menores, concluindo que o envelhecimento em tonel de madeira, modifica a composição volátil do destilado.

As Tabelas 24 e 25 apresentam a composição volátil (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) da aguardente de cana acondicionada à temperatura ambiente após 15 e 17 meses.

TABELA 24. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 15 meses de estocagem

Embalagem	Propanol	CV (%)	Isobutanol	CV (%)	Álc. isoamílico	CV (%)
Vidro	0.0647	7,36	0.0585	15,77	0.1629	5,45
PET	0.0673	1,19	0.0598	1,38	0.1696	1,10
PP	0.0644	2,11	0.0574	2,24	0.1632	1,58
PVCb	0.0659	2,73	0.0588	2,02	0.1657	1,76
PVCc	0.0645	4,53	0.0528	4,05	0.1603	0,84
Controle	0.0692	1,47	0.0599	0,86	0.1699	1,64

(CV = coeficiente de variação)

TABELA 25. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada à temperatura ambiente após 17 meses de estocagem

Embalagem	Propanol	CV (%)	Isobutanol	CV (%)	Álc. isoamílico	CV (%)
Vidro	0.0634	9,26	0.0587	9,65	0.1576	9,39
PET	0.0634	6,61	0.0563	4,04	0.1632	5,08
PP	0.0641	6,51	0.0571	3,70	0.1544	2,12
PVCb	0.0633	6,09	0.0555	3,87	0.1543	1,09
PVCc	0.0653	1,59	0.0600	1,75	0.1657	0,91
Controle	0.0692	1,47	0.0599	0,86	0.1699	1,64

(CV = coeficiente de variação)

A concentração dos álcoois superiores (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) não apresentou variação significativa ($p \leq 0.05$) nas aguardentes acondicionadas à temperatura ambiente por 15 e 17 meses. REAZIN *et al.* (1976)

verificaram que não há aumento na concentração de isobutanol e álcool isoamílico durante a maturação. Somente o propanol tem seu conteúdo elevado, porém, provavelmente é formado da decomposição de lignina ou tanino que constituem a madeira.

As Tabelas 26 e 27 apresentam a composição volátil (acetaldeído, acetato de etila e metanol) da aguardente acondicionada em Vidro, PET, PP, PVCb e PVCc e deixadas a 35°C. Pode-se observar que nesta temperatura mais alta, os compostos estudados também não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0.05$) na sua concentração, como naquelas amostras acondicionadas à temperatura ambiente. Isso indica que na aguardente de cana, acondicionada a 35°C, não houve alteração dos compostos estudados nas diferentes garrafas utilizadas.

TABELA 26. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada a 35°C após 15 meses de estocagem

Embalagem	Acetaldeído	CV (%)	Ac. Etila	CV (%)	Metanol	CV (%)
Vidro	0.0289	14,02	0.0119	10,91	0.0011	6,11
PET	0.0314	0,62	0.0114	12,69	0.0012	15,70
PP	0.0303	4,31	0.0111	4,11	0.0011	10,18
PVCb	0.0285	16,85	0.0130	11,87	0.0014	69,32
PVCc	0.0277	17,49	0.0101	20,09	0.0011	20,57
Controle	0.0290	3,97	0.0130	7,00	0.0011	63,62

(CV = coeficiente de variação)

TABELA 27. Composição volátil da aguardente de cana (acetaldeído, acetato de etila e metanol) em g/100ml acondicionada a 35°C após 17 meses de estocagem

Embalagem	Acetaldeído	CV (%)	Ac. Etila	CV (%)	Metanol	CV (%)
Vidro	0.0285	8,39	0.0115	4,30	0.0014	23,02
PET	0.0333	8,08	0.0127	2,66	0.0010	42,23
PP	0.0298	11,22	0.0122	12,89	0.0013	3,64
PVCb	0.0287	3,18	0.0125	4,29	0.0014	34,88
PVCc	0.0288	7,93	0.0123	8,24	0.0012	40,13
Controle	0.0290	3,97	0.0130	7,00	0.0011	63,62

(CV = coeficiente de variação)

De acordo com a Legislação em vigor, a concentração máxima de aldeídos em acetaldeído é de 0.030g/100ml de álcool (BRASIL, 1997). Somente a aguardente acondicionada em garrafas de PET apresentou este valor um pouco acima da especificação. Uma possível explicação é a migração de acetaldeído da garrafa para a bebida. O limite de migração específica de acetaldeído de embalagens de PET não foi estabelecido, talvez pelo fato de não oferecer riscos toxicológicos para a saúde, porém pode provocar alterações organolépticas em alimentos e bebidas (ARIOSTI *et al.*, 1993).

Considerando que o conteúdo de ésteres em acetato de etila, não deve ser superior a 0.200g/ 100ml de álcool (BRASIL, 1997), nenhuma das amostras superou este limite estabelecido.

A variação da concentração de metanol nas amostras deixadas a 35°C, variou entre 0.0010 e 0.0014g/ 100ml de álcool anidro e assim, como as amostras armazenadas à temperatura ambiente, ficou bem abaixo da especificação máxima para este composto que é de 0.25ml/ 100ml de álcool (BRASIL, 1997).

Nas Tabelas 28 e 29 verifica-se a composição volátil (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) da aguardente acondicionada em Vidro, PET, PP, PVCb e PVCc

e estocada a 35°C. Assim como nas amostras acondicionadas à temperatura ambiente, não foi observada diferença significativa ($p \leq 0.05$) na concentração.

TABELA 28. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada a 35°C após 15 meses de estocagem

Embalagem	Propanol	CV (%)	Isobutanol	CV (%)	Álc. isoamílico	CV (%)
Vidro	0.0666	1,75	0.0569	1,90	0.1634	1,04
PET	0.0693	4,81	0.0614	4,86	0.1775	3,03
PP	0.0675	2,30	0.0586	2,73	0.1687	2,30
PVCb	0.0683	7,75	0.0620	2,11	0.1714	1,03
PVCc	0.0598	16,43	0.0519	17,45	0.1576	13,05
Controle	0.0692	1,47	0.0599	0,86	0.1699	1,64

(CV = coeficiente de variação)

TABELA 29. Composição volátil da aguardente de cana (propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em g/100ml acondicionada a 35°C após 17 meses de estocagem

Embalagem	Propanol	CV (%)	Isobutanol	CV (%)	Álc. isoamílico	CV (%)
Vidro	0.0635	1,54	0.0588	1,58	0.1635	1,05
PET	0.0655	2,04	0.0602	2,66	0.1772	4,54
PP	0.0651	0,45	0.0597	1,30	0.1667	1,75
PVCb	0.0628	8,21	0.0580	8,34	0.1773	13,45
PVCc	0.0626	5,28	0.0583	6,18	0.1606	6,31
Controle	0.0692	1,47	0.0599	0,86	0.1699	1,64

(CV = coeficiente de variação)

A legislação brasileira não fornece o limite para cada álcool superior, somente adverte que a soma destes compostos não pode ser superior a 0.300g /100ml de álcool anidro (BRASIL, 1997). Nas amostras estudadas, as concentrações de álcoois superiores permaneceram abaixo do limite, como mostra a *Tabela 30*.

TABELA 30. Concentração total de álcoois superiores em aguardente de cana (g/100ml) acondicionada a temperatura ambiente e a 35°C após 15 e 17 meses de estocagem

Embalagem	15 meses/Tamb	17 meses/Tamb	15 meses/35°C	17 meses/35°C
Vidro	0,2861	0,2797	0,2869	0,2858
PET	0,2967	0,2829	0,3062	0,3029
PP	0,2850	0,2756	0,2948	0,2915
PVCb	0,2904	0,2731	0,3017	0,2981
PVCc	0,2776	0,2910	0,2693	0,2815
Controle	0,2990	0,2990	0,2990	0,2990

Portanto, embora o envelhecimento não tenha sido quantificado na aguardente de cana acondicionada em garrafas plásticas, elas cumprem com os requisitos da legislação vigente.

A *Figura III.1 do Anexo III*, corresponde ao perfil cromatográfico da amostra controle de aguardente de cana acondicionada a -16°C . As *Figuras III.2, III.3, III.4, III.5 e III.6 do Anexo III* mostram os perfis das amostras envasadas em Vidro, PET, PP, PVCb e PVCc após 17 meses de acondicionamento à temperatura ambiente e a 35°C.

4.4 - Análise sensorial

4.4.1 - Teste de diferença do controle

Seleção de provadores

A partir de 27 voluntários, foram selecionados 15 provadores para compor a equipe sensorial. Esta seleção foi baseada no poder de discriminação de cada provador (p de $F_{amostra}$) e no poder de repetibilidade (p de $F_{repetições}$), mostrado na

Tabela IV.1 do Anexo IV e na concordância de cada provador com a equipe, *Tabela IV.2* do Anexo IV.

Considerou-se que os voluntários com p de F_{amostras} menor que 0.30 tinha bom poder de discriminação, isto é, quanto menor o p , maior o poder de discriminação. Para o poder de repetibilidade, considerou-se que para os indivíduos com p de $F_{\text{repetições}}$ maior que 0.05, não houve diferença significativa entre as repetições para avaliação de uma mesma amostra (SILVA, 1997). Por estes critérios foram eliminados 9 provadores.

Os provadores com médias que diferiram extremamente da média da equipe foram eliminados, sobretudo a diferença em relação ao padrão. Por este critério, os provadores 3, 5, 7, 8, 13, 14, 15, 21, 24, 26 e 27 foram dispensados.

Desta forma, dos 27 voluntários iniciais, foram selecionados 15 provadores para compor a equipe.

Avaliação das amostras

A *Tabela 31* mostra as diferenças das amostras obtidas em relação ao controle para aguardente de cana acondicionada em Vidro, PP, PET, PVCb e PVCc e estocadas à temperatura ambiente.

A aguardente acondicionada em garrafa de PET apresentou ligeira diferença significativa ($p < 0.05$) no sabor após 13 meses de armazenamento (2.0000). Como nos meses seguintes essa diferença significativa não foi observada, ela deve ter ocorrido por falha na análise dos provadores, já que se trata de um produto extremamente forte, que provoca queimação na boca e, portanto, pode mascarar o sabor do produto.

TABELA 31. Diferenças entre as amostras e o controle, obtidas pelos provadores selecionados, após 11, 13, 15 e 17 meses de estocagem à temperatura ambiente

Embalagem	Diferença entre as amostras							
	11 meses		13 meses		15 meses		17 meses	
	aroma	sabor	aroma	sabor	aroma	sabor	aroma	sabor
Vidro	0.6364	0.1818	0.8182	1.2727	0.2727	0.0000	0.0000	0.9091
PP	0.1818	0.5455	0.8182	0.5455	0.4545	0.5455	0.5455	1.3636
PET	0.8182	1.1818	0.8182	2.0000*	0.7273	1.3636	0.2727	0.0000
PVCb	0.0909	0.5455	0.8182	0.4545	0.7273	0.8182	0.2727	0.1818
PVCc	1.3636	0.3636	0.9091	0.0000	0.6364	0.6364	0.1818	0.5455

* Diferença significativa ($p < 0.05$) entre o controle e a amostra, conforme resultado de teste de Dunnett.

Na *Tabela 32* podem ser observadas as diferenças das amostras acondicionadas a 35°C em relação ao padrão.

TABELA 32. Diferença entre as amostras e o controle, obtida pelos provadores selecionados, após 11, 13, 15 e 17 meses de estocagem a 35°C

Embalagem	Diferença entre as amostras							
	11 meses		13 meses		15 meses		17 meses	
	aroma	sabor	aroma	sabor	aroma	sabor	aroma	sabor
Vidro	0.9091	0.9091	0.7273	0.9091	0.8182	3.1818*	1.0909	1.2727
PP	1.9091*	2.6364*	0.8182	1.6364*	2.1818*	1.7273*	1.2727*	1.9091*
PET	1.6364*	0.5455	1.5455*	1.6364*	1.5455*	0.9091	2.0000*	1.0909
PVCb	0.0909	1.5455	0.9091	1.3636	1.3636*	0.6364	1.5455*	1.1818
PVCc	2.3636*	0.7273	1.8182*	0.9091	0.2727	3.0909*	1.4545*	1.4545*

* Diferença significativa ($p < 0.05$) entre o controle e a amostra, conforme resultado de teste de Dunnett.

A bebida acondicionada em garrafas de vidro, à temperatura ambiente e a 35°C, não apresentou alteração significativa no aroma em relação ao padrão que foi

acondicionado em garrafas de vidro a -16°C . Em relação ao sabor, os provadores notaram diferença que foi significativa ($p < 0.05$) apenas após 15 meses de estocagem, à 35°C , diferença esta que não foi observada na análise posterior, aos 17 meses.

A aguardente acondicionada em garrafas de polipropileno apresentou diferença ($p < 0.05$) em relação ao aroma e sabor nas análises realizadas, mesmo após 11 meses.

O aroma da bebida acondicionada em garrafas de PET a 35°C apresentou diferença a 5% de significância nas análises realizadas, enquanto para o sabor esta diferença só foi observada na análise realizada após 13 meses de estocagem.

A bebida envasada em garrafas de PVCb apresentou diferença significativa ($p < 0.05$) no aroma, após 15 meses de armazenamento. Quando acondicionada em garrafas de PVCc, o sabor da aguardente de cana também modificou-se significativamente ($p < 0.05$) a partir de 15 meses de estocagem, enquanto que o aroma apresentou diferença em todas as análises realizadas.

As diferenças de sabor que foram observadas isoladamente para a aguardente envasada em garrafas de vidro e PET, após 15 e 13 meses de estocagem, respectivamente, sem repetir nas análises seguintes, foram consideradas produto da dificuldade da análise, relacionada a característica própria da bebida, que é o sabor ardente.

As diferenças observadas em relação ao aroma e sabor da aguardente acondicionada em garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc, não devem ser em consequência de mudança nas concentrações dos componentes voláteis estudados (acetaldeído, acetato de etila, metanol, propanol, isobutanol e álcool isoamilico), já que nos resultados obtidos nas análises cromatográficas, expostos nas *Tabelas 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 e 29*, não foram verificadas diferenças

significativas. Desta forma, as alterações, podem estar relacionadas ao do teor alcoólico que variou em função da permeabilidade da embalagem, ao pequeno aumento na acidez volátil e à migração de compostos da embalagem para o produto. Nota-se que a diferença de sabor vem sempre acompanhada da diferença de aroma.

Analisando os valores obtidos para o comportamento do grau alcoólico na *Tabela II.1 e II.2* do Anexo II e as diferenças entre as amostras verificadas pelos provadores e apresentadas nas *Tabelas 31 e 32*, não é possível observar uma relação entre elas. O mesmo ocorre quando a comparação é feita com o comportamento da acidez no armazenamento da aguardente de cana, observado nas *Tabelas II.7 e II.8* do Anexo II.

4.4.2 - Teste de aceitação

O teste de aceitação foi realizado com as amostras que apresentaram diferença significativa ($p \leq 0.05$). Portanto, analisou-se a bebida acondicionada em garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc e deixadas a 35°C. Embora não tenham sido consideradas as diferenças apresentadas pela bebida envasada em PET, armazenada à temperatura ambiente, e em Vidro, armazenada a 35°C, o teste de aceitação também foi realizado com estas amostras.

É possível observar na *Tabela 33* que as médias obtidas para as seis amostras analisadas não diferem significativamente ($p \leq 0.05$) em relação ao sabor e aroma. As amostras situaram-se na escala hedônica próximas à categoria "gostei ligeiramente".

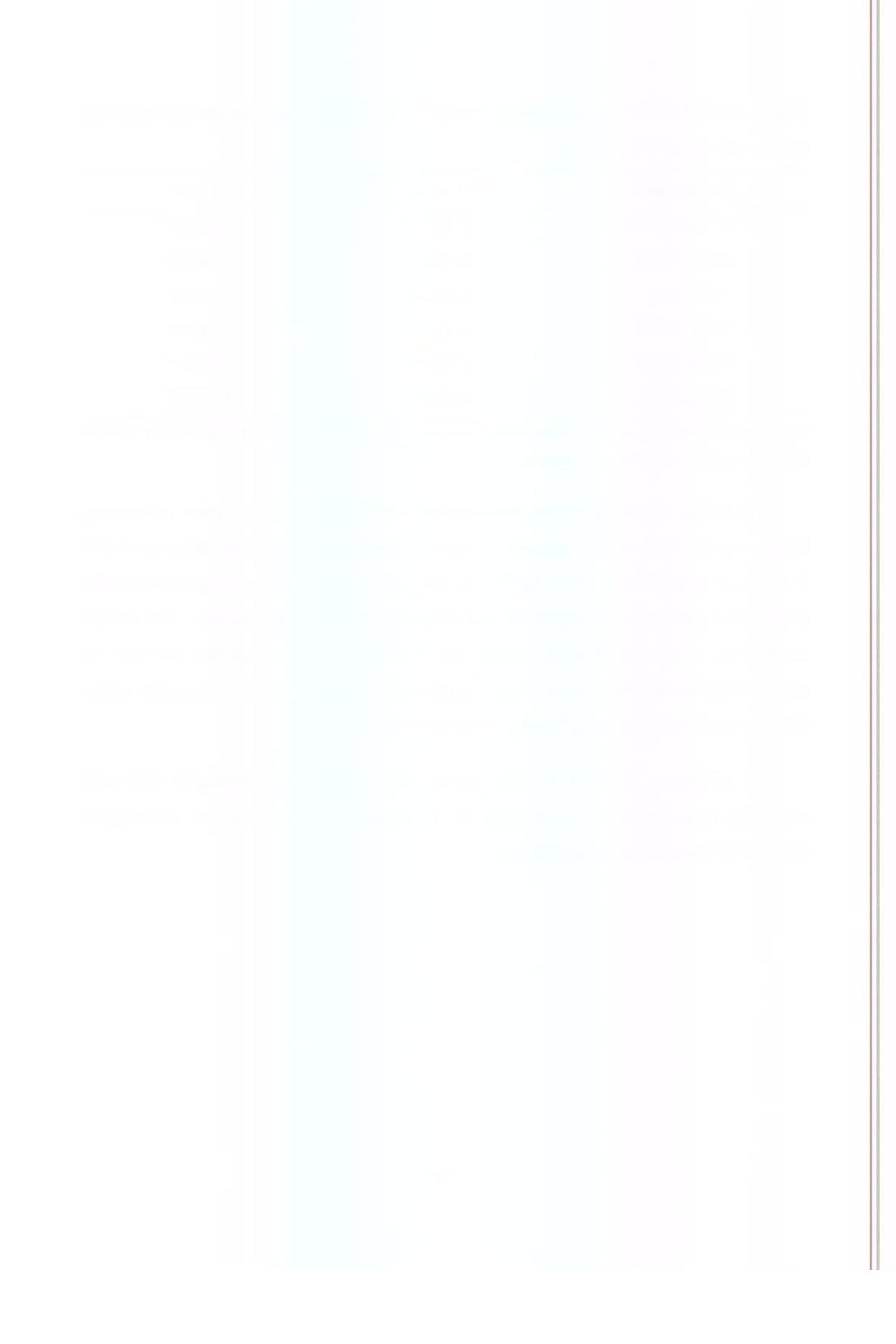
TABELA 33. Médias obtidas pelas amostras submetidas ao teste de aceitação em relação ao sabor e ao aroma

Embalagem	Aroma	Sabor
PET ambiente	6.3871 ^a	5.8065 ^a
Vidro 35°C	6.7097 ^a	6.0000 ^a
PP 35°C	6.4839 ^a	6.0000 ^a
PET 35°C	6.1290 ^a	5.8065 ^a
PVCb 35°C	5.9355 ^a	5.2581 ^a
PVCc 35°C	6.4516 ^a	5.1935 ^a

Numa mesma coluna, médias com letras em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

Embora não apresentem diferença significativa quanto ao sabor, ao nível de 5% de significância, em relação às demais, as amostras acondicionadas em PVCb e PVCc e deixadas a 35°C, foram as de menor aceitação, alcançando médias próximas à categoria "nem gostei/ nem desgostei" da escala hedônica. Em relação ao aroma, a amostra acondicionada em garrafas de vidro, apesar de não ser significativamente diferente ($p \leq 0.05$) das demais, foi a que alcançou a maior média, ficando próxima à categoria "gostei moderadamente".

As Figuras 18, 19 e 20 mostram os histogramas de distribuição das notas recebidas pelas amostras de aguardente de cana acondicionadas nas embalagens e estocadas nas duas temperaturas.



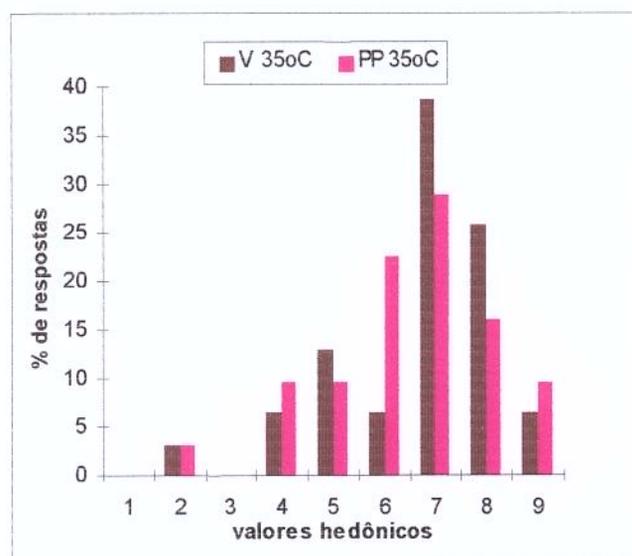


FIGURA 18. Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em Vidro e PP a 35°C, avaliadas quanto ao aroma. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente).

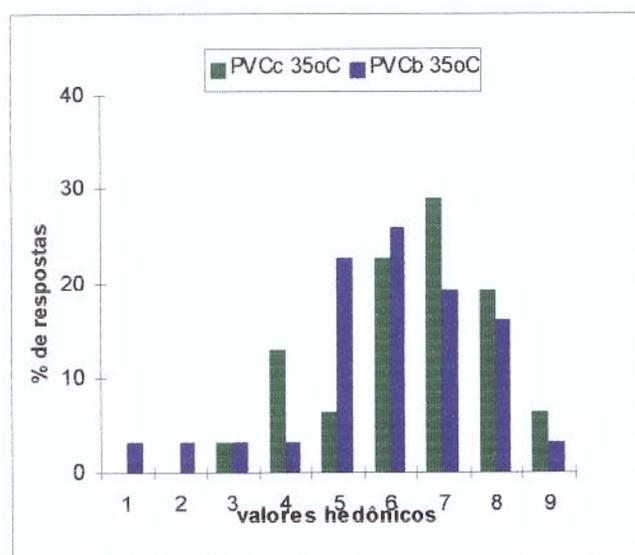


FIGURA 19. Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PVCc e PVCb a 35°C, avaliadas quanto ao aroma. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente).

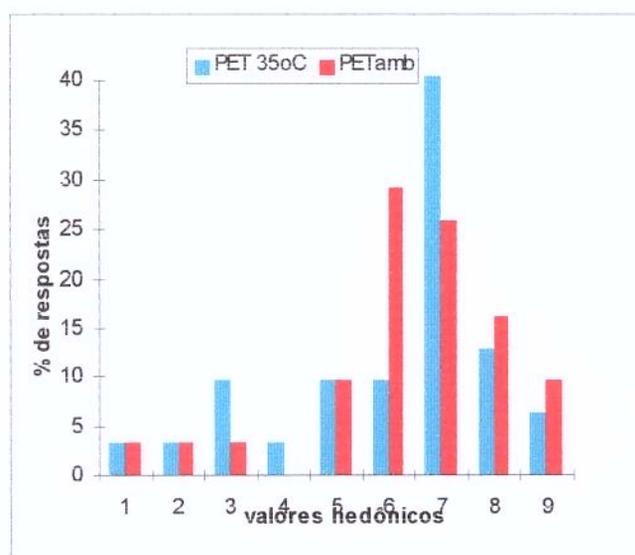


FIGURA 20. Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PET à temperatura ambiente e a 35°C, avaliadas quanto ao aroma. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/nem desgostei, 9= gostei extremamente).

Estes histogramas permitem observar que a maioria das notas recebidas por todas as amostras concentra-se na região de aceitação do produto, em torno do valor 7 (gostei moderadamente).

A *Figura 21, 22 e 23* mostram os histogramas de distribuição das notas recebidas quanto ao sabor. Pode-se verificar que as amostras armazenadas em vidro e PP a 35 °C apresentam maior frequência de notas na região de aceitação, sendo que a maior concentração encontra-se próximo ao valor 7 (gostei moderadamente), enquanto que as amostras acondicionadas em PET a 35°C e temperatura ambiente apesar de também terem a maioria das notas na região de aceitação do produto, apresentam maior distribuição das notas. As amostras acondicionadas em PVCc e PVCb a 35°C têm um comportamento diferenciado, sendo que a distribuição das notas em torno dos valores hedônicos é mais uniforme, sugerindo que há uma mesma proporção de consumidores que rejeitaram estas amostras (notas entre 1 e 4) e consumidores que aceitaram as

amostras (notas entre 6 e 9). Estas amostras são justamente as que na análise das médias, situaram-se próximas ao valor 5 (nem gostei/nem desgostei).

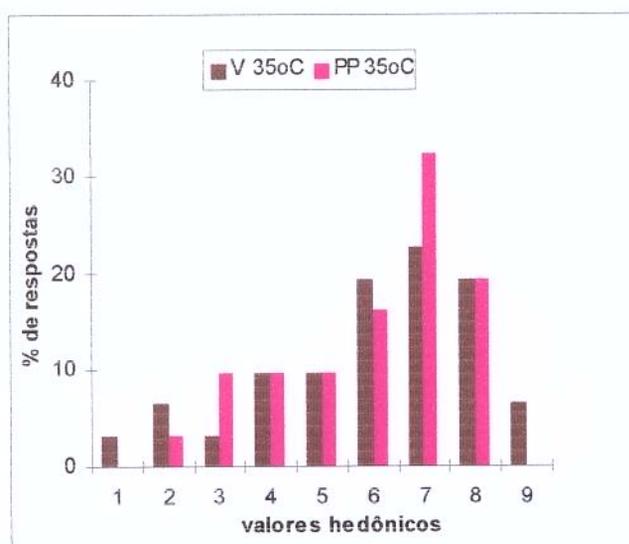


FIGURA 21. Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em Vidro e PP a 35°C, avaliadas quanto ao sabor. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente).

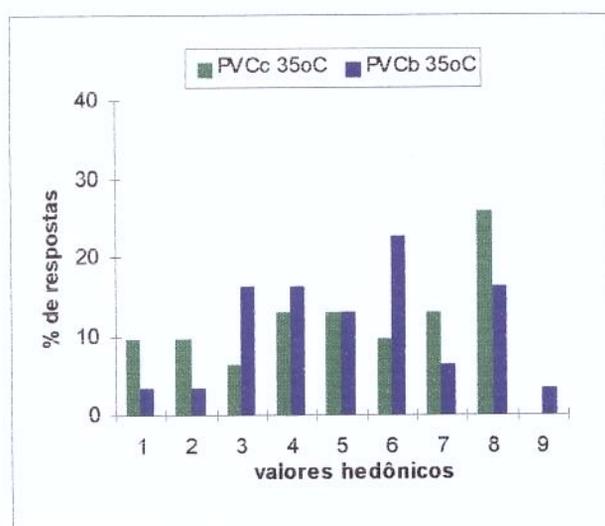


FIGURA 22. Histograma de frequência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PVCc e PVCb a 35°C, avaliadas quanto ao sabor. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/ nem desgostei, 9= gostei extremamente).

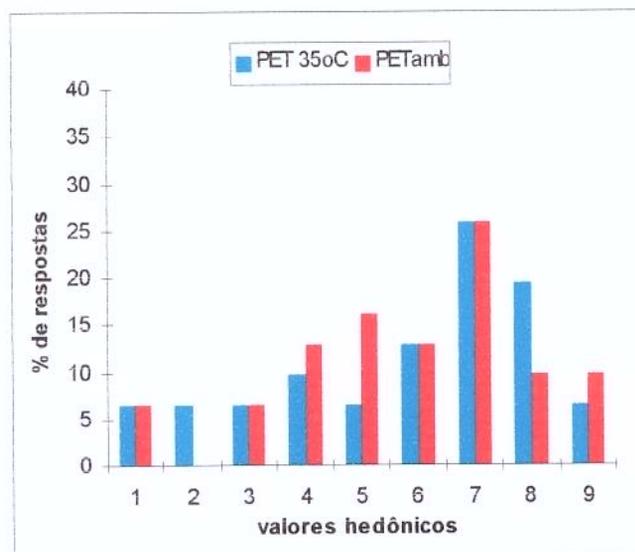


FIGURA 23. Histograma de freqüência dos valores hedônicos atribuídos às amostras de aguardente de cana armazenadas em PET à temperatura ambiente e a 35°C, avaliadas quanto ao sabor. (1= desgostei extremamente, 5= nem gostei/nem desgostei, 9= gostei extremamente).

CARDELLO & FARIA (1998a) analisaram aguardente envelhecida após 0, 12, 24, 36 e 48 meses em tonel de carvalho e duas amostras comerciais. Concluíram que as características sensoriais da bebida acondicionada em tonéis mudam significativamente ($p \leq 0.05$) ao longo do tempo. O perfil da amostra comercial, sem envelhecimento em barril de carvalho, fica próximo do observado para a amostra com zero dias de envelhecimento. A amostra ficou caracterizada por sabor agressivo e alcoólico residual e aroma alcoólico. Com o envelhecimento há uma diminuição significativa do sabor alcoólico e agressividade e aumento da doçura e do sabor da madeira, proporcionando efetiva melhora sensorial (CARDELLO & FARIA, 1999).

SILVA JÚNIOR *et al.* (1998) submeteram quatro amostras de aguardente ao teste de aceitação. Duas delas foram envasadas em garrafão de vidro de 5 litros, com e sem irradiação ionizante prévia, e duas armazenadas em ancorete de carvalho de 5 litros, com e sem irradiação ionizante prévia. As amostras envasadas

em garrações de vidro não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si em relação aos atributos avaliados (aroma, sabor, impressão global e cor). Porém as amostras envelhecidas em ancorotes de carvalho, com e sem radiação, apresentaram tendência ao aumento da aceitação com o tempo de armazenamento para todos os atributos analisados.

5 - CONCLUSÕES

Após 15 e 17 meses de estocagem em garrafas de Vidro, PP, PET, PVCb e PVCc, pode-se concluir que a embalagem não exerce influência na concentração de acetaldeído, acetato de etila, metanol, álcool propílico, álcool isobutílico e álcool isoamílico da aguardente de cana. Portanto, o envelhecimento de bebidas alcoólicas, em função destas substâncias, não deve estar relacionado com as reações envolvendo somente os compostos da aguardente de cana.

Por outro lado, o teor alcoólico da aguardente envasada em garrafas de plástico varia com o tempo de armazenamento. Estas alterações estão relacionadas às propriedades de barreira ao vapor de água e ao etanol que difere para cada embalagem. Assim, na bebida envasada em garrafas de PET, PVCb e PVCc, onde a taxa de permeabilidade ao vapor de água é superior a de etanol, a tendência é elevar o grau alcoólico, enquanto que na envasada em garrafas de PP, onde a taxa de permeabilidade do etanol supera a do vapor de água, o grau alcoólico diminui. Estas propriedades podem ser um fator limitante para aguardente acondicionada em garrafas de plástico, principalmente o PP que terá menor vida de prateleira do que aquela acondicionada em vidro, já que com a diminuição do teor alcoólico existe a possibilidade do não cumprimento da legislação em vigor.

A permeabilidade ao oxigênio não influencia as características da bebida. É possível que o oxigênio do espaço livre (*headspace*) seja suficiente para as reações de oxidação que envolvem os componentes dos destilados.

Em análise sensorial com equipe selecionada, os provadores detectaram diferença moderada entre as amostras acondicionadas em garrafas de PP, PET, PVCb e PVCc a 35°C e a amostra controle, porém no teste de aceitação nenhuma

amostra foi rejeitada pelos consumidores de aguardente de cana, que não detectaram diferenças entre elas em relação ao aroma e ao sabor.

Não pode ser descartada a possibilidade das alterações sensoriais terem ocorrido em função da migração de compostos das embalagens plásticas para aguardente de cana. Neste sentido, um estudo deve ser conduzido com a finalidade de verificar o grau de transferência para a bebida e a toxicidade destes compostos.

Se eliminada a hipótese de migração de compostos tóxicos, as garrafas plásticas podem servir como alternativa ao envase de aguardente de cana, já que após 17 meses de estocagem a bebida atende os padrões estabelecidos pela legislação. Além disso, sua utilização reduz os riscos de quebra durante o manuseio, e por serem mais leves, apresentam vantagens econômicas no transporte. Porém, o prazo de validade da aguardente acondicionada em garrafas de plástico deve ser determinado, variando de acordo com o material da embalagem, ao contrário das bebidas alcoólicas que são envasadas em embalagens de vidro que têm um prazo indeterminado.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, M.E.W.; BARRETO, H.H.C. Álcoois superiores em aguardente de cana por cromatografia em fase gasosa. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, São Paulo, v.31, p.117-124, 1974.
2. ALVES, R.M.V.; PADULA, M. **Principais materiais plásticos em embalagens: usos e propriedades**. Campinas, ITAL/CETEA, [s.d.].
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 895-79: Standard test method for water vapor permeability of packages. Philadelphia: ASTM, 1979. *Apud: Embalagens plásticas: controle de qualidade*, Campinas: ITAL/CETEA, 1989. p.172-174.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3985-81**: Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor. Philadelphia: ASTM, 1988.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for column crush properties of blown thermoplastic containers. In: _____. 1980. *Annual Book of ASTM standards*. Philadelphia, v. 36 (D2659-67), p. 528-532, 1979, , *Apud: Coletânea do ITAL*, Campinas, v. 32, n. 2, p. 145-162, jul./dez. 1993.
6. ANJOS, C. A .R. Influência da embalagem plástica no caráter organoléptico dos alimentos. In: **MATERIAIS PLÁSTICOS EM CONTATO COM ALIMENTOS**, 1995, Campinas. *Anais*. Campinas: CETEA/ITAL, 1995.
7. ANJOS, C.A.R. **Consulta Pessoal**, Campinas, Unicamp/FEA, 2001.

8. ANON. A importância da embalagem de vidro para o setor de bebidas. **O Engarrafador Moderno**, São Paulo, v.4, n.30, nov/dez, 1993.
9. ANON. O uso da embalagem adequada aumenta as vendas de óleos comestíveis. **Óleos e Grãos**, São Paulo, [s.n.t.].
10. ARAÚJO, J.M.A.; COELHO, S.R.M.; MACEDO, J.A.; SCHEUERMANN, E.S.S. Álcoois superiores em aguardente de cana de açúcar por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 16., 1998, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: SBCTA, 1998.
11. ARIOSTI, A.; FERNÁNDEZ, M.R.; GALAK, M. Estudio de la aptitud bromatologica de botellas de PET retornable para alimentos. In: IAPRI World Conference on Packaging, 8., 1993, Proceedings. 1993. vol.1, p. 799-816. .Apud: ANJOS, C. A .R. Influência da embalagem plástica no caráter organoléptico dos alimentos. In: MATERIAIS PLÁSTICOS EM CONTATO COM ALIMENTOS, 1995, Campinas. **Anais**. Campinas: CETEA/ITAL, 1995.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação da estanqueidade. In: ABNT projeto nº. 23.05.08-002. São Paulo: ABNT, 1985. 2p. Apud: **Embalagens Plásticas: controle de qualidade**. Campinas: ITAL, 1989. p. 177-181.
13. AYLOTT, R.I.; MACLACHLAN, I.W. Assessment of Materials for Contact with Potable Spirits. In: AVIEMORE CONFERENCE ON MALTING, BREWING AND DISTILLING, 2., 1986, Aviemore. **Proceedings**. Aviemore: I. Campbell & F.C.Priest, 1986. p.433-436.

14. BALDWIN, S.; ANDREASEN, A.A. Congener Development in Bourbon whisky matured at various proofs for twelve years. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, v.57, n.4, p.940-950, 1974.
15. BENFENATI, E.; NATANGELO, M.; DAVOLI, E.; FANELLI, R. Migration of vinyl chloride into PVC-bottled drinking-water assessed by gas chromatography - mass spectrometry. **Food Chemistry Toxicology**, v.29, n.2, p. 131-134, 1991.
16. BLACK, R.A. ; ANDREASEN, A.A. Gas-liquid chromatographic determination of monosaccharides and glicerol in aged distilled spirits. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v.57, p.111-117, 1974.
17. BOZA, Y.; HORII, J. A destilação na obtenção de aguardente de cana de açúcar. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.33, n.1, p.98-105, 1999.
18. BRASIL. Decreto nº2314, 4 de setembro de 1997. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Brasília: Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, 1997.
19. BRISTON, J.H.; KATAN, L.L. Thermoplastics. In:_____. **Plastics in contact with food**. 1ª edição. London: Food Trade Press LTD, 1974a. Cap.2, p.21-48.
20. BRISTON, J.H.; KATAN, L.L. Migration. In:_____. **Plastics in contact with food**. 1ª edição. London: Food Trade Press LTD, 1974b. Cap.8. p.129-179.

21. BROWN, W.E. Barrier Design. In: _____ . **Plastic in Food Packaging: Properties, Design and Fabrication**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992. Cap.8, p.293-357.
22. CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise descritiva Quantitativa da Aguardente de Cana Durante o Envelhecimento em Tonel de Carvalho (*Quercus alba* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n.2, p.169-175, 1998a.
23. CARDELLO, H.M.A.B.; NASCIMENTO, R.F.; FRANCO, D.W.; FARIA, J.B. Perfis de voláteis de aguardentes comerciais: recém destiladas e envelhecidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 16., 1998, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: SBCTA, 1998b.
24. CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise tempo-intensidade de características sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.33, n.1, p.27-34, 1999.
25. CAPORRINO, A .L.; POUPART, P. Requisitos técnicos da embalagem de PET para óleos comestíveis. In: SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA E EMBALAGEM DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET): TENDÊNCIAS E INOVAÇÕES, 1993, Campinas. **Anais**. Campinas: UNICAMP, 1993.
26. CAVALCANTI, R.P.; COSTA,M.H.L.M. Envelhecimento de aguardente de cana. **Boletim Técnico do Centro de Tecnologia Agrícola Alimentar**. 1978.
27. CORRÊA NETO, R.S. **Processamento de suco de laranja pasteurizado em garrafas de polietileno tereftalato (PET)**. Campinas, 1998. 93p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

28. CROSBY, N.T. Migration: Theoretical Aspects. In:_____. **Food Packaging Material: Aspects of Analysis and Migration of Contaminants.** London: Applied Science Publishers Ltda., 1991. p.106-149.
29. DATAMARK. **Brasil Pack '96: A indústria brasileira de embalagens.** São Paulo, 1996, p.111-117.
30. DELASSUS, P.T.; TOU, J.C. BABINEC, M.A.; RULF, D.C.; KARP, B.K.; HOWELL, B.A. Transport of Apple Aromas in Polymer Films. In: HOTCHKISS, J.H. **Food and Packaging Interactions.** Washington, D.C.: American Chemical Society, 1988. p. 11-27 (ACS Symposium Series).
31. DUNCAN, R.E.B.; PHILP, J.M. **Studies of the maturation of whisky:** Design of trials carried out under normal warehouse conditions and under conditions of controlled temperature and humidity. Menstrie, Glenochil Res. St., Internal Report, n.302, 1966.
32. FARIA, J.A.F. Inovações e tendências de embalagens plásticas para alimentos. In: MATERIAIS PLÁSTICOS EM CONTATO COM ALIMENTOS, 1995a, Campinas. **Anais.** Campinas: CETEA/ITAL, 1995.
33. FARIA, J.A.F. Determinação da permeabilidade de embalagens. In:_____. **Controle de Qualidade de Embalagens,** Campinas: Unicamp, 1998.
34. FARIA, J.B. Sobre a produção de aguardente de cana. **O Engarrafador Moderno,** São Paulo, v.4, n.40, 1995b.
35. FAULKNER, D. A smooth move. **Canadian Packaging,** Toronto, v.47, n.20, p.16-17, 20, june, 1994.
36. FAVA, P.; PIERGIOVANNI, L.; VOLONTERIO, G. Plastics bottles. **Vini d'Italia,** Roma, v.33, n.6, p. 27-40, 1991.

37. FINCH, C.R. **Plastics Fabrication**. In: BROWN, W.E. **Plastic in Food Packaging: Properties, Design and Fabrication**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992. p. 139-192.
38. GARCIA, E.E.C.; PADULA, M.; SANTÓPOULOS, C.I.G.L. **Embalagens Plásticas: Propriedades de barreira**. Campinas: ITAL/CETEA, 1989, 43p.
39. GARCIA, E.E.C.; PADULA, M.; ALVES, R.M.V.; DELIZA, R. Estudo do desempenho de embalagens plásticas do mercado brasileiro para água mineral sem gás. I - garrafas sopradas. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.23, n.2, p.145-162, julho/dezembro, 1993.
40. GARCIA, E.E.C. **Estudo do potencial de migração de componentes de embalagens plásticas para produtos gordurosos a altas temperaturas**. Campinas, 1996. 86p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
41. GILBERT, S.G. Migration of minor constituents from food packaging materials. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 41, p. 955-58, 1976.
42. GRUPO MERCADO COMUM. Aprova o regulamento técnico Mercosul sobre embalagens plásticas em contato com alimentos: classificação dos alimentos e simulantes. Resolução nº 30, set. de 1992. Disponível na Internet: <http://www.mre.gov.br/unir/webunir/bdmsul/INICIO.htm>
43. HALEK, G.W. Relationship between polymer structure and performance in food packaging applications. In: HOTCHKISS, J.H. **Food and Packaging Interactions**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1988. p.195-202. (ACS Symposium Series).

44. HARDY, P.J.; BROWN, J.M. Process Control. In: PIGGOTT, J.R.; SHARP, R. DUNCAN, R.E. B. **The science and technology of whiskies**. London: Longman, 1989. pp. 235-263.
45. HELLBR JGGE, L.H. Extrusão contínua de PET. In: SEMINÁRIO DE EMBALAGEM E VIDA DE PRATELEIRA, 1992, Campinas. **Anais**. Campinas: UNICAMP, 1993.
46. HEUBLEIN. **Consulta Pessoal**. Sorocaba, 1997
47. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 2ª edição. São Paulo, 1976. vol.1.
48. KAREL, M. Protective packaging of food. In: _____ **Principles of Food Science**. ed Owen R. Fennema, Marcel Dekker Inc., 1975. p. 400-465.
49. KELSEY, R.J. Material of Packaging. In: _____ **Packaging in Today's Society**. 3ª edição. S.I.: Technomic Publishing Company, 1989. p. 45-85.
50. KOROS, W.J. Barriers polymers and Structures: Overview. In: _____ **Barrier Polymers and Structures**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1990. Cap.1, p. 1-21. (ACS Symposium Series)
51. LIMA, D.P. Influência do processamento e embalagem na estabilidade da cerveja. In: SEMINÁRIO DE EMBALAGEM E VIDA DE PRATELEIRA, 1992, Campinas. **Anais**. Campinas: UNICAMP, 1993.
52. LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. A aguardente e o controle químico de sua qualidade. **O Engarrafador Moderno**, São Paulo, v.4, n.33, 1994.
53. LUISI, L.L. PET chega às bebidas carbonatadas. **Plástico Moderno**, v.153, p. 26-31, 1985.

54. MADI, L., MÜLLER, M. & WALLIS, G. O Brasil no mercado mundial de embalagem. In: _____ **Brasil Pack Trends 2005: Tendências da indústria brasileira de embalagem na virada do milênio**. Campinas: CETEA/ITAL, 1998. p.7-32.
55. MAIA, A.B.R.A.; PEREIRA, A.M.; LIMA, L.A. Fermentação alcoólica semi-contínua destinada a produção de aguardente. **Boletim Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.1, p.33-36, 1991.
56. MARTINO, D.B. Garrafas plásticas conquistam novos mercados. **Engarrafador Moderno**, São Paulo, n.61, jan/fev, p.66-71, 1999.
57. MCNAIR, H.M.; BONELLI, E.J. **Basic Gas Chromatography**. 4ª edição. California: Berkeley, 1968. 306p.
58. MICHAEL, A.S.; BRIXLER, H.J. *J. Polym. Sci*, n.50, p.413, 1961. *Apud*: KOROS, W.J. Barriers polymers and Structures: Overview. In: _____ **Barrier Polymers and Structures**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1990. Cap.1, p. 1-21. (ACS Symposium Series)
59. MOSEDALE, J.L.; PUECH, J.L. Wood maturation of distilled beverages. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v.9, n.3, p.95-101, 1998.
60. NASCIMENTO, R.F.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, D.W.; FRANCO, D.W. Ácidos carboxílicos em bebidas destiladas. **O Engarrafador Moderno**, São Paulo, p.52-53, set/out, 1998.

61. NISHIMURA, K; MATSUYAMA,R. Maturation and maturation chemistry.
In:_____ **The science and technology of whiskies.** 1989. p.235-263.
62. NISHIMURA, K.; OHNISHI, M.; MASUDA, M.; KOGA, K.; MATSUYAMA, R.
Reaction of wood components during maturation. In: Piggott, J.R. **Flavour of Distilled Beverages: Origin and Development.** Chichester: Ellis Howwood, 1983. *Apud*: NISHIMURA, K; MATSUYAMA,R. Maturation and maturation chemistry. In:_____ **The science and technology of whiskies.** 1989. p.235-263.
63. NOVAES,F.V. Em nome da qualidade da aguardente de cana. ○
Engarrafador Moderno, São Paulo, v.7, n.49, 1997.
64. NOVAES,F.V. Artesanal e Industrial: processos diferenciados. ○
Engarrafador Moderno, São Paulo, n.57, p.86-87, 1998.
65. NOVAK, J. **Quantitative Analysis by Gas Chromatography.** New York: Marcell Dekker. 1988.
66. NYKÄNEN, L. & NYKÄNEN, I. Distilled Beverages. In:_____.
Flavour of foods and beverages. London: Academic Press, 1994. p.547-580.
67. OAG, D.M. & WEBB, T.J.B. Practical experiences of packaging beer in "pet" bottles. **MBAA Technical Quarterly**, v. 21, n.3, p. 131-139, 1984. *Appud*: LIMA, D.P. Influência do processamento e embalagem na estabilidade da cerveja. In: SEMINÁRIO DE SISTEMAS DE EMBALAGEM E VIDA DE PRATELEIRA DE ALIMENTOS, Campinas. **Anais.** Campinas: UNICAMP/FEA, 1992. p.230-239.

68. ONISHI, M.; GUYMON, J.F.; CROWELL, E.A. Changes in some volatile constituents of brandy during aging. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v.28, n.3, p.152-158, 1977.
69. OUGH, C.S. Use of PET bottles for wine. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v.38, n.2, p.100-104, 1987.
70. PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; ARDITO, E.F.G.; GARCIA, E.E.C.; OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V. **Embalagens plásticas: controle de qualidade**. Campinas: ITAL, 1989. 202p.
71. PAVIANI, D.A. Propriedades físico-químicas do polietileno tereftalato para embalagens. In: SEMINÁRIO DE EMBALAGEM E VIDA DE PRATELEIRA, 1992, Campinas. **Anais**. Campinas: UNICAMP, 1993.
72. PERRY, D.R. Odour intensities of whisky compounds. In: PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. **Distilled Beverage Flavour: Recent Developments**. Chichester: Ellis Horwood, 1989. p.200-207.
73. PHILP, J.M. Cask quality and warehouse conditions. In PIGGOTT, J.R.; SHARP, R., DUNCAN, R.E. B. **The science and technology of whiskies**. London: Longman, 1989.
74. PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M; PATERSON, A. The influence of non-volatile constituents on the extraction of ethyl esters from brandies. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Eichester, v.59, n.4, p. 477-482, 1992.
75. PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M; PATERSON, A.. Flavour development in whisky maturation. In: INTERNATIONAL FLAVOUR CONFERENCE, 8., 1994, Greece. **Proceedings**. Amsterdam: Elsevier, 1995. p.1731-1751.
76. PINHEIRO, S.H.M; MORAES, C.; VALÕES, R.M.S.H.; CAMPOS, J.O.S.; CASIMIRO, A.R.S. Perfil cromatográfico das aguardentes de cana de açúcar

nas regiões produtoras do estado do Ceará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 16., 1998, Rio de Janeiro. **Anais.** Rio de Janeiro: SBCTA, 1998.

77. PINTO, G.L. Fabricação de aguardente. **A lavoura**, Abr./maio, 1988.
78. RAJ, B.; MURTHY, R.A.N.; VIJAYALAKHSMI, N.S.; INDIRAMMA, A.R.; BALASUBRAHMANYAM, N.; VEERAJU, P. Migration studies on some selected commercial plastics packaging materials for food contact applications. **Journal of Food Science and Technology**, New York, v.27, n.5, p.323-327, 1990.
79. REAZIN, G.H.; BALDWIN, S.; SACALES, H.S.; WASHINGTON, H.W.; ANDREASEN, A.A. Determination of the congeners produced from ethanol during whisky maturation. **Journal of AOAC**, Champaign, v.59, n.4, 1976.
80. REAZIN, G.H. Chemical mechanisms of whiskey maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v.32, n.4, 1981.
81. REYES, F.G.R. Aspectos toxicológicos sobre a migração de substâncias químicas da embalagem para o alimento. In: **MATERIAIS PLÁSTICOS EM CONTATO COM ALIMENTOS**, 1995, Campinas. **Anais.** Campinas: CETEA/ITAL, 1995.
82. RYDER, L.B. The plastic invasion continues: PET for liquor. **Food Engineering**, Radnor, v.55, n.8, 1983.
83. SALAME, M. The use of barrier polymers in food and beverage packaging. In: FINLAYSON, K.M. **Plastic film technology: high barrier films for packaging**. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 1989. p.132-145.

84. SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. O potencial do PET. **Informativo CETEA**, Campinas, v.1, n.1, p.2, 1989.
85. SILVA, M.A.A.P. **Consulta Pessoal**, Campinas, Unicamp/FEA, 1997.
86. SILVA JÚNIOR, L.S.; CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Efeito da radiação ionizante no envelhecimento de aguardente de cana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 16., 1998, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: SBCTA, 1998.
87. STONE, H.S.; SIDEL J.L. **Sensory Evaluation Practices**. San Diego: CA Academic Press, 1993. 308p.
88. SUBRAMANIAN, P.M. Polymer blends: morphology and solvent barriers. In: BARRIER POLYMERS AND STRUCTURES, 1989, Dallas. **Symposium**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1990. p.252-265.
89. VALSECHI, O. Envelhecimento de aguardente de cana de açúcar. **Revista de Tecnologia de Bebidas**, v.14, n.10, p. 21-29. 1962.
90. VARGAS, E. A.; GLÓRIA. M.B. Qualidade da agurdente de cana (*Saccharum officinarum*, L.) produzida, comercializada e/ou engarrafada no Estado de Minas Gerais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.15, n.1, p.43-46, 1995.
91. VARNAN, A.H; SUTHERLAND, J.P. **Beverages: technology, chemistry and microbiology**. London: Ed. Chapman & Hall, 1994. p.400-452.
92. WEINKAUF, D.H.; PAUL, D.R. Effects os structural Order on Barrier Properties. In: KOROS, W.J. **Barriers polymers and Structures**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1990. p. 60-91. (ACS Symposium Series).

93. WITHERS, S.J.; PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M.; PATERSON, A. Comparison of scotch malt whisky maturation in oak miniature casks and american standard barrels. **Journal of the Institute of Brewing**, London, v.101, p.359-364, 1995.
94. YOKOYA, F. **Fabricação da aguardente de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia "André Tosello", 1995. n.2, 92p. (Série Fermentações Industriais)
95. YOSHIZAWA K.; MOMOSE, H.; HASUO, T. Substances evaporated through barrel of whisky. **Nippon Nogeikagaku Kaishi**, v.55, p.1063-1068, 1981. *Apud*: NISHIMURA, K; MATSUYAMA,R. Maturation and maturation chemistry. In:_____ **The science and technology of whiskies**. 1989. p.235-263.

ANEXO I

FICHAS SENSORIAIS

FICHA PARA TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE EM RELAÇÃO AO
AROMA DE AGUARDENTE DE CANA

Nome _____ Data _____

Você está recebendo uma amostra padrão P e três amostras codificadas de aguardente de cana. Avalie o **AROMA** da amostra padrão e em seguida, avalie o **AROMA** cada uma das amostras codificadas e avalie, na escala abaixo, o quanto cada amostra codificada difere, em relação ao **AROMA**, da amostra padrão.

- 0 nenhuma diferença
- 1
- 2 ligeiramente diferente
- 3
- 4 moderadamente diferente
- 5
- 6 muito diferente
- 7
- 8 extremamente diferente

Amostra	Grau de diferença
---------	-------------------

_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários _____

FICHA PARA TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE EM RELAÇÃO AO
SABOR DE AGUARDENTE DE CANA

Nome _____ Data _____

Você está recebendo uma amostra padrão P e três amostras codificadas de aguardente de cana. **PROVE** da amostra padrão e em seguida, **PROVE** cada uma das amostras codificadas e avalie, na escala abaixo, o quanto cada amostra codificada difere, em relação ao **SABOR**, da amostra padrão.

- 0 nenhuma diferença
- 1
- 2 ligeiramente diferente
- 3
- 4 moderadamente diferente
- 5
- 6 muito diferente
- 7
- 8 extremamente diferente

Amostra	Grau de diferença
---------	-------------------

_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários _____

FICHA PARA TESTE DE ACEITAÇÃO DE AGUARDENTE DE CANA

Nome _____ Idade _____

Por favor, **CHEIRE** as amostras de aguardente e indique na escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou do **AROMA** de cada uma das amostras.

Amostras

	_____	_____	_____
gostei extremamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
gostei muito	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
gostei moderadamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
gostei ligeiramente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
nem gostei/nem desgostei	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei ligeiramente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei moderadamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei muito	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei extremamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Agora **PROVE** cada amostra de aguardente e indique na escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou do **SABOR** de cada uma das amostras.

Amostras

	_____	_____	_____
gostei extremamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
gostei muito	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
gostei moderadamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
gostei ligeiramente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
nem gostei/nem desgostei	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei ligeiramente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei moderadamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei muito	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
desgostei extremamente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Comentários: _____

ANEXO II

RESULTADOS ESTATÍSTICOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

TABELA II.1 Grau alcoólico da aguardente de cana acondicionada a temperatura ambiente

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	39.00 ^a	39.00 ^a	39.00 ^d	39.00 ^d	39.00 ^c	39.00
11 meses	39.05 ^{aB}	38.80 ^{bC}	39.23 ^{cA}	39.25 ^{cA}	39.23 ^{bA}	39.05 ^B
13 meses	39.03 ^{aB}	38.78 ^{bC}	39.33 ^{bA}	39.30 ^{bcA}	39.35 ^{abA}	39.05 ^B
15 meses	39.10 ^{aB}	38.80 ^{bC}	39.35 ^{bA}	39.33 ^{bA}	39.40 ^{aA}	39.05 ^B
17 meses	39.05 ^{aB}	38.70 ^{bC}	39.45 ^{aA}	39.40 ^{aA}	39.45 ^{aA}	39.05 ^B

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.2 Grau alcoólico da aguardente de cana acondicionada a 35°C

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	39.00 ^{bc}	39.00 ^a	39.00 ^e	39.00 ^e	39.00 ^c	39.00
11 meses	39.05 ^{abB}	38.95 ^{bB}	39.68 ^{dA}	39.65 ^{dA}	39.60 ^{bA}	39.05 ^B
13 meses	38.93 ^{cD}	38.90 ^{bD}	39.83 ^{cA}	39.80 ^{cAB}	39.73 ^{bB}	39.05 ^C
15 meses	39.00 ^{bcB}	38.88 ^{bcC}	39.95 ^{bA}	39.95 ^{bA}	39.98 ^{aA}	39.05 ^B
17 meses	39.10 ^{aB}	38.8 ^{bC}	40.08 ^{aA}	40.05 ^{aA}	40.08 ^{aA}	39.05 ^B

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.3 Densidade da aguardente de cana acondicionada a temperatura ambiente

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.95132 ^a	0.95132 ^b	0.95132 ^a	0.95132 ^a	0.95132 ^a	0.95132
11 meses	0.95124 ^{abB}	0.95164 ^{aA}	0.95096 ^{bC}	0.95092 ^{bC}	0.95096 ^{bC}	0.95124 ^B
13 meses	0.95128 ^{abB}	0.95167 ^{aA}	0.95080 ^{cC}	0.95084 ^{bcC}	0.95076 ^{bc} c	0.95124 ^B
15 meses	0.95116 ^{abB}	0.95164 ^{aA}	0.95076 ^{cC}	0.95080 ^{cC}	0.95068 ^{cC}	0.95124 ^B
17 meses	0.95124 ^{abB}	0.95179 ^{aA}	0.95060 ^{dC}	0.95068 ^{dC}	0.95060 ^{cC}	0.95124 ^B

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.4 Densidade da aguardente de cana acondicionada a 35°C

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.95132 ^{ab}	0.95132 ^c	0.95132 ^a	0.95132 ^a	0.95132 ^a	0.95132
11 meses	0.95124 ^{bcA}	0.95140 ^{bcA}	0.95025 ^{bB}	0.95029 ^{bB}	0.95037 ^{bB}	0.95124 ^A
13 meses	0.95144 ^{aA}	0.95148 ^{bA}	0.95001 ^{cD}	0.95005 ^{cCD}	0.95017 ^{bC}	0.95124 ^B
15 meses	0.95132 ^{abB}	0.95152 ^{abA}	0.94981 ^{dC}	0.94981 ^{dC}	0.94977 ^{cC}	0.95124 ^B
17 meses	0.95116 ^{cbB}	0.95163 ^{aA}	0.94961 ^{eC}	0.94965 ^{eC}	0.94961 ^{cC}	0.95124 ^B

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.5 Acidez Total Titulável (g/100ml de álcool anidro) da aguardente de cana acondicionada a temperatura ambiente

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.0188 ^b	0.0188				
11 meses	0.0190 ^{bA}	0.0191 ^{baA}	0.0201 ^{baA}	0.0195 ^{baA}	0.0195 ^{baA}	0.0184 ^A
13 meses	0.0215 ^{abA}	0.0216 ^{abA}	0.0231 ^{aaA}	0.0219 ^{aaA}	0.0228 ^{aaA}	0.0184 ^B
15 meses	0.0226 ^{aaA}	0.0222 ^{abA}	0.0237 ^{aaA}	0.0225 ^{aaA}	0.0231 ^{aaA}	0.0184 ^B
17 meses	0.0229 ^{aaA}	0.0235 ^{aaA}	0.0243 ^{aaA}	0.0237 ^{aaA}	0.0237 ^{aaA}	0.0184 ^B

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.6 Acidez Total Titulável (g/100ml de álcool anidro) da aguardente de cana acondicionada a 35°C

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.0188 ^d	0.0188 ^d	0.0188 ^c	0.0188 ^d	0.0188 ^c	0.0188
11 meses	0.0202 ^{cdB}	0.0215 ^{cdAB}	0.0229 ^{baA}	0.0217 ^{caB}	0.0224 ^{baA}	0.0184 ^C
13 meses	0.0227 ^{bcA}	0.0234 ^{bcA}	0.0247 ^{baA}	0.0235 ^{bcA}	0.0235 ^{baA}	0.0184 ^B
15 meses	0.0239 ^{baA}	0.0253 ^{abA}	0.0258 ^{baA}	0.0252 ^{baA}	0.0246 ^{baA}	0.0184 ^B
17 meses	0.0267 ^{aaB}	0.0275 ^{aaB}	0.0293 ^{aaA}	0.0281 ^{aaB}	0.0275 ^{aaB}	0.0184 ^C

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.7 Acidez Volátil (g/100ml de álcool anidro) da aguardente de cana acondicionada a temperatura ambiente

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.0120 ^b	0.0120 ^b	0.0120 ^d	0.0120 ^d	0.0120 ^d	0.0120
11 meses	0.0120 ^{bB}	0.0136 ^{bAB}	0.0149 ^{cA}	0.0148 ^{cA}	0.0140 ^{cA}	0.0120 ^B
13 meses	0.0144 ^{abB}	0.0160 ^{aAB}	0.0167 ^{bA}	0.0161 ^{bcA}	0.0161 ^{bA}	0.0120 ^C
15 meses	0.0144 ^{abBC}	0.0170 ^{aAB}	0.0176 ^{bA}	0.0171 ^{bAB}	0.0167 ^{bAB}	0.0120 ^C
17 meses	0.0166 ^{aB}	0.0179 ^{aAB}	0.0194 ^{aA}	0.0185 ^{aAB}	0.0185 ^{aAB}	0.0120 ^C

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.8 Acidez Volátil (g/100ml de álcool anidro) da aguardente de cana acondicionada a 35°C

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.0120 ^c	0.0120 ^c	0.0120 ^d	0.0120 ^d	0.0120 ^d	0.0120
11 meses	0.0141 ^{bA}	0.0151 ^{bA}	0.0148 ^{cA}	0.0148 ^{cA}	0.0148 ^{cA}	0.0120 ^B
13 meses	0.0175 ^{aA}	0.0178 ^{aA}	0.0189 ^{bA}	0.0180 ^{bA}	0.0184 ^{bA}	0.0120 ^B
15 meses	0.0181 ^{aB}	0.0182 ^{aB}	0.0207 ^{aA}	0.0195 ^{abAB}	0.0195 ^{abAB}	0.0120 ^C
17 meses	0.0187 ^{aC}	0.0191 ^{aBC}	0.0218 ^{aA}	0.0203 ^{aAB}	0.0206 ^{aAB}	0.0120 ^D

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.9 Acidez Fixa (g/100ml de álcool anidro) da aguardente de cana acondicionada a temperatura ambiente

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.0068 ^a	0.0068				
11 meses	0.0070 ^{aA}	0.0056 ^{aA}	0.0052 ^{aA}	0.0047 ^{aA}	0.0055 ^{aA}	0.0064 ^A
13 meses	0.0071 ^{aA}	0.0056 ^{aA}	0.0064 ^{aA}	0.0058 ^{aA}	0.0064 ^{aA}	0.0064 ^A
15 meses	0.0082 ^{aA}	0.0053 ^{aA}	0.0061 ^{aA}	0.0055 ^{aA}	0.0064 ^{aA}	0.0064 ^A
17 meses	0.0064 ^{aA}	0.0056 ^{aA}	0.0049 ^{aA}	0.0052 ^{aA}	0.0052 ^{aA}	0.0064 ^A

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

TABELA II.10 Acidez Fixa (g/100ml de álcool anidro) da aguardente de cana acondicionada a 35°C

Tempo	Vidro	PP	PET	PVCb	PVCc	Controle
0	0.0068 ^a	0.0068 ^{ab}	0.0068 ^{ab}	0.0068 ^a	0.0068 ^{ab}	0.0068
11 meses	0.0061 ^{aA}	0.0065 ^{abA}	0.0081 ^{aA}	0.0069 ^{aA}	0.0076 ^{aA}	0.0064 ^A
13 meses	0.0052 ^{aA}	0.0056 ^{bA}	0.0057 ^{abA}	0.0054 ^{aA}	0.0069 ^{bA}	0.0064 ^A
15 meses	0.0058 ^{aA}	0.0071 ^{abA}	0.0051 ^{bA}	0.0057 ^{aA}	0.0051 ^{bA}	0.0064 ^A
17 meses	0.0080 ^{aA}	0.0084 ^{aA}	0.0075 ^{abA}	0.0078 ^{aA}	0.0051 ^{aA}	0.0064 ^A

Numa mesma coluna, médias com letras minúsculas em comum, e numa mesma linha, médias com letras maiúsculas em comum, não diferem significativamente ($p < 0.05$) entre si, conforme resultado de teste de Tukey.

ANEXO III

CROMATOGRAMAS

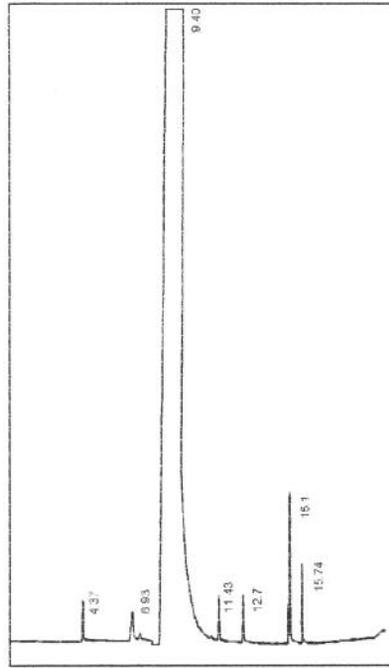


FIGURA III.1. Perfil cromatográfico da amostra controle de aguardente de cana acondicionada em garrafas de vidro à -16°C .

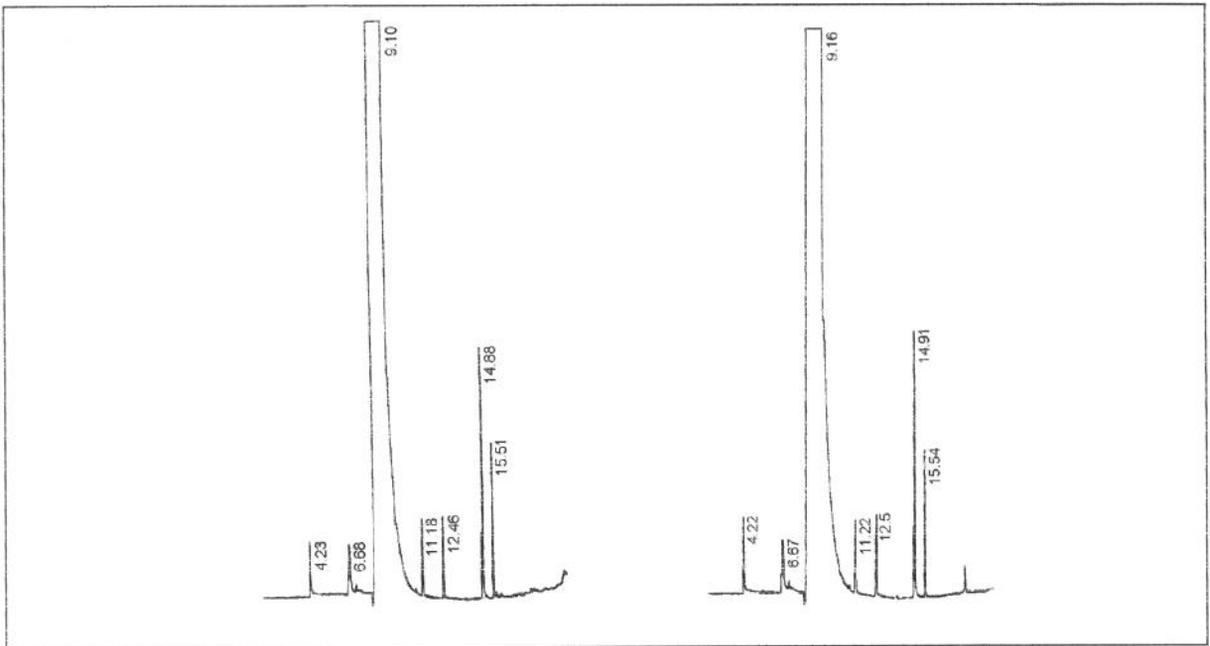


FIGURA III.2. Perfil cromatográfico da aguardente de cana acondicionada em garrafas de vidro à temperatura ambiente e a 35°C , após 17 meses de acondicionamento

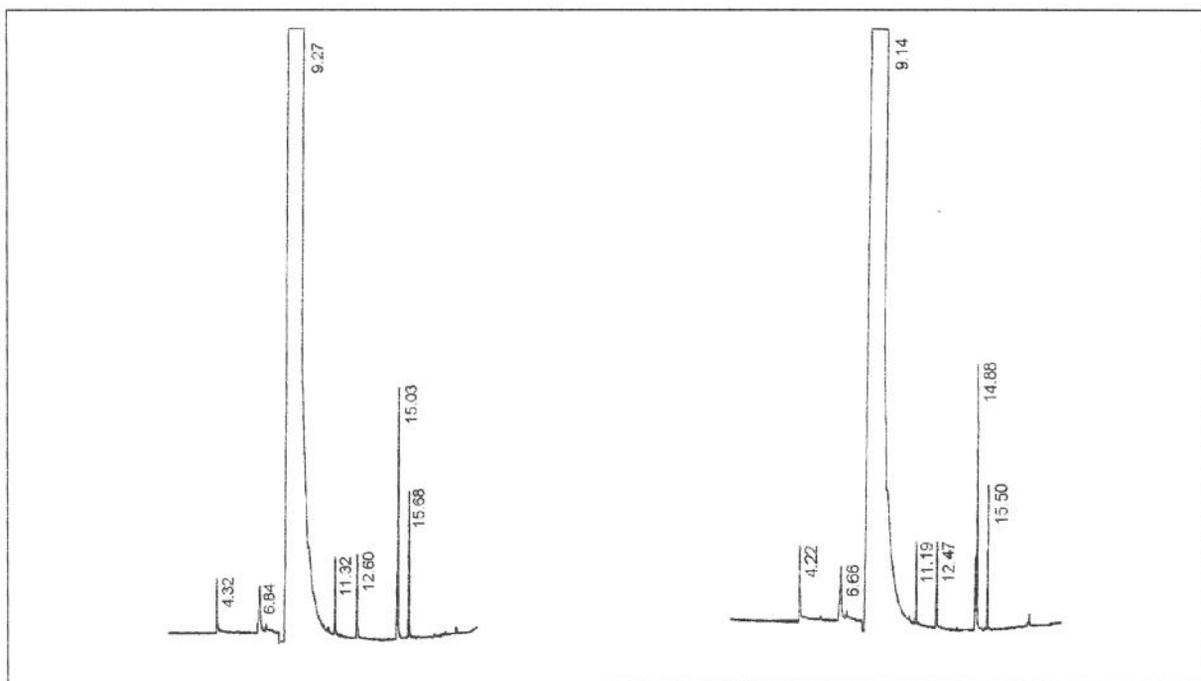


FIGURA III.3. Perfil cromatográfico da aguardente de cana acondicionada em garrafas de PP à temperatura ambiente e a 35°C, após 17 meses de acondicionamento

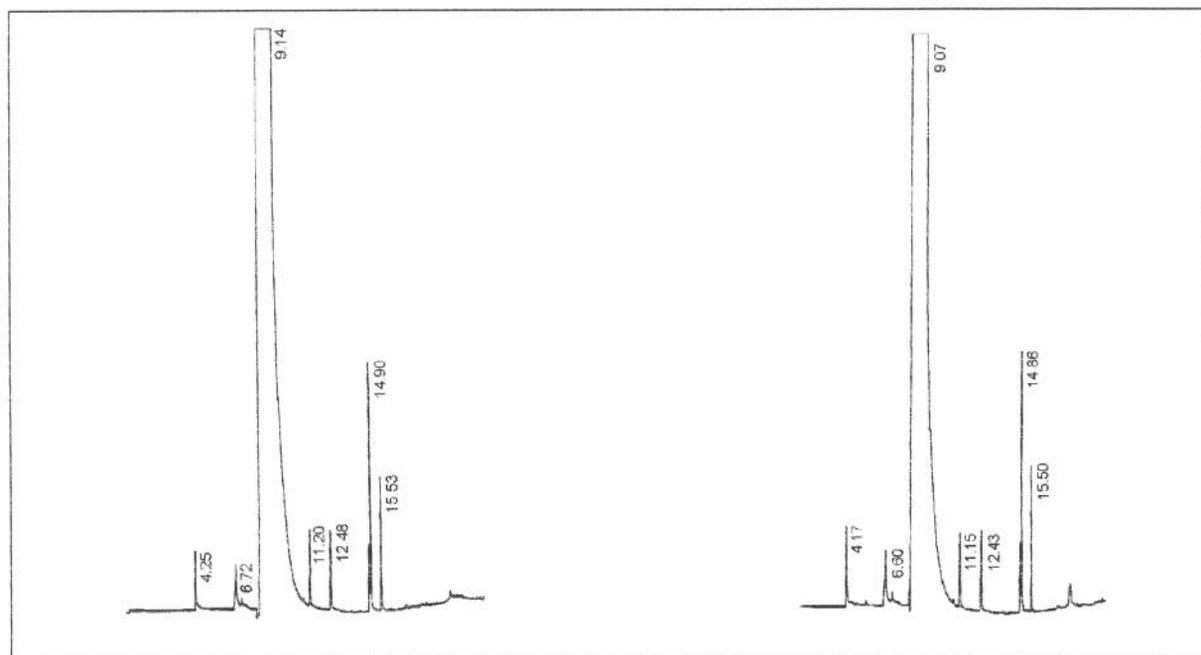


FIGURA III.4. Perfil cromatográfico da aguardente de cana acondicionada em garrafas de PET à temperatura ambiente e a 35°C, após 17 meses de acondicionamento

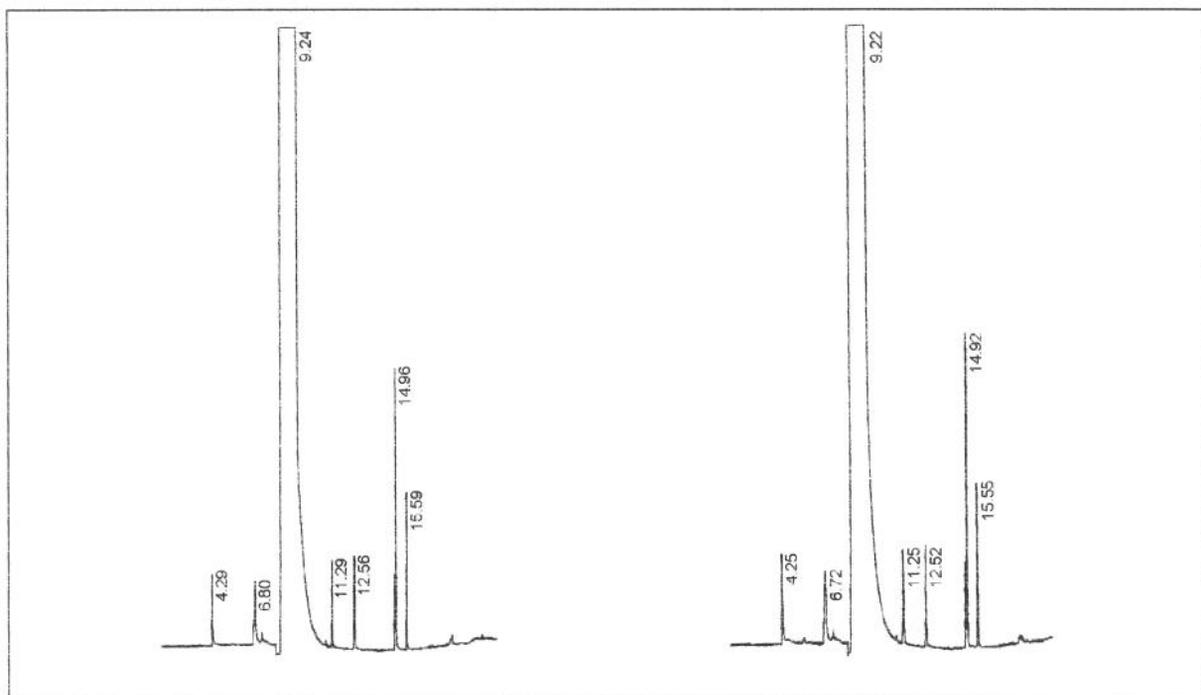


FIGURA III.5. Perfil cromatográfico da aguardente de cana acondicionada em garrafas de PVCb à temperatura ambiente e a 35°C, após 17 meses de acondicionamento

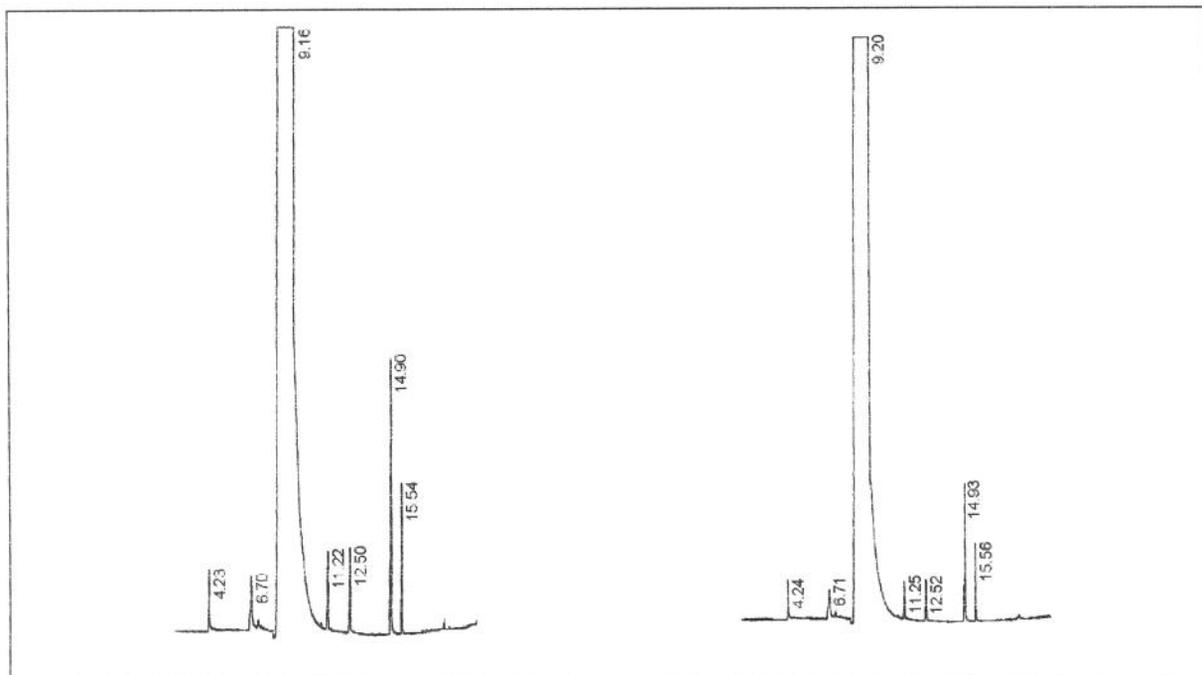


FIGURA III.6. Perfil cromatográfico da aguardente de cana acondicionada em garrafas de PVCc à temperatura ambiente e a 35°C, após 17 meses de acondicionamento

ANEXO IV

SELEÇÃO DE PROVADORES

TABELA IV.1 Seleção de provadores: p de $F_{amostra}$ e p de $F_{repetições}$

Provador	p de $F_{amostra}$	p de $F_{repetições}$
1	0.4710	0.9452
2	0.0443	0.8957
3	0.5270	0.8711
4	0.0039	0.6944
5	0.0091	1.0000
6	0.0010	0.1451
7	0.9070	0.6944
8	0.8150	0.1183
9	0.1469	0.4082
10	0.0259	0.8711
11	0.0878	0.6732
12	0.0607	0.3211
13	0.0015	0.4444
14	0.0456	0.9556
15	0.5552	0.2637
16	0.1736	0.6944
17	0.3086	0.6944
18	0.0796	0.8403
19	0.0014	0.1600
20	0.0001	
21	0.9560	0.4066
22	0.2226	0.4257
23	0.0007	0.4444
24	0.6173	0.5378
25	0.2363	0.2013
26	0.9009	0.7901
27	0.5166	0.9184

TABELA IV.2 Média da equipe e de cada provador

	Amostra A	Amostra B	Amostra Padrão
Média Geral	4.09a	2.48b	1.99b
Provador			
1	3.33	3.33	0.67
2	5.00	4.00	0.33
3	5.00	2.67	3.67
4	6.00	1.00	1.00
5	5.33	0.00	4.67
6	6.00	0.67	1.00
7	1.33	2.00	1.33
8	4.33	3.33	3.67
9	2.67	1.33	0.33
10	5.33	5.00	2.33
11	3.33	2.00	0.00
12	5.33	4.00	0.00
13	4.00	0.67	6.00
14	5.67	1.00	2.67
15	3.33	5.67	5.00
16	2.67	1.67	0.00
17	4.00	1.33	1.33
18	4.00	2.67	0.00
19	6.00	2.67	1.33
20	4.00	2.00	0.00
21	3.33	3.00	3.33
22	5.67	2.67	2.00
23	6.00	5.33	0.00
24	1.00	2.00	3.00
25	3.00	1.33	0.67
26	3.00	3.00	4.00
27	5.33	1.33	3.33

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE