

SILVIA TONDELLA DANTAS
ENGENHEIRO DE ALIMENTOS PELA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP, 1979

Parcer

Este exemplar corresponde a edição
final da tese defendida por Silvia
Tondezza Dantas e aprovada pela Co-
missão Julgadora em 12.08.87.

Campinas, 12 de agosto de 1987.

Pilar Rodrigues de Massaguer
Presidente da Banca

DESEMPENHO DE EMBALAGENS METÁLICAS PARA BEBIDAS
CARBONATADAS: AVALIAÇÃO DE LATAS FABRICADAS POR
SOLDAGEM ELÉTRICA FRENTE ÀS LATAS CONVENCIONAIS

10/87

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA
DE ALIMENTOS DA UNICAMP, PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS.

ORIENTADOR: DRA. PILAR R. DE MASSAGUER

CAMPINAS, 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Ricardo

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

— À Dra. Pilar R. de Massaguer pela orientação deste trabalho, assim como pela ajuda na redação e discussão dos resultados apresentados.

— Aos pesquisadores Dr. Roberto Massini e Angela Montanari da Stazione Sperimentale per L'Industria delle Conserve Alimentari de Parma, Itália, pela valiosa participação e atenção dispensadas.

— À Stazione Sperimentale per L'Industria delle Conserve Alimentari de Parma pela oportunidade de realização de análises integrantes desse trabalho.

— Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, na pessoa do Sr. Diretor Geral, Dr. Rodrigo Otávio Teixeira Neto, pela oportunidade e apoio concedido para realização do mestrado.

— Às indústrias nacionais cuja gentil participação possibilitou o desenvolvimento desse trabalho.

— Aos técnicos Ariovaldo Astini, Jane Barbutti, Maria Celina Camargo e Paulo César Simel e aos estagiários Ana Maria Bataglia e Lourenço Alves dos Santos, pela dedicação e auxílio prestados durante a realização do trabalho experimental.

— Aos funcionários Márcia H. de Mattos Soave da Seção de Embalagem e Acondicionamento e Antonio Carriero da Seção de Publicações, ambos do ITAL, pela dedicada colaboração manifestada.

— À Sra. Emília E.M. Mori, pesquisadora da Seção de Avaliação e Controle de Qualidade do ITAL, pela preciosa contribuição na avaliação sensorial do produto, e aos participantes da equipe de avaliação sensorial.

— Ao Sr. Issao Shirose, pesquisador da Seção de Estatística do ITAL, pela atenção dispensada na realização da análise estatística.

— Ao Sr. Katumi Yotsuyanagi, pesquisador da Seção de Processamento de Dados do ITAL, pelo processamento dos dados.

— Às Srtas. Marisa Padula e Maria Angélica Venega pela realização das análises cromatográficas.

— À Srta. Maria Lucia Cordeiro pelo dedicado trabalho de dactilografia.

— À Sra. Dora Regina Duarte Chiaramonte pela confecção dos desenhos.

— À Srta. Vera Maria Barbosa Luporini pela correção do vernáculo.

— À Sra. Célia Maria Passarelli Quitério pela revisão das referências bibliográficas.

— À ABIA pelo fornecimento das fotocópias.

Finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste estudo.

RESUMO

Avaliou-se o desempenho de quatro tipos de latas, sendo duas produzidas por tecnologias de soldagem elétrica Soudronic e Conoweld e duas pelo processo convencional (solda Sn/Pb). Com exceção da lata produzida pelo processo Conoweld, que foi fabricada em folha cromada, o material de embalagem foi a folha-de-flandres. Todas as latas eram envernizadas internamente. O produto estudado foi refrigerante de limão.

A vida-de-prateleira do produto nas diversas embalagens foi determinada em teste de estocagem pelo período de seis meses em duas condições de temperatura, 23°C e 35°C. Os principais parâmetros considerados foram a avaliação visual interna das embalagens, a concentração de ferro e a avaliação organoléptica do produto.

Verificou-se que, embora apresentem pequenas diferenças entre si, todos os tipos de latas de folha-de-flandres (soldadas pelo processo convencional e eletricamente) apresentaram um bom desempenho pelos seis meses de estocagem, enquanto a lata em folha cromada soldada eletricamente sofreu um processo de corrosão acentuado, e o produto nela acondicionado atingiu concentrações de ferro acima do admissível (2ppm aos seis meses de estocagem) entre 90 e 120 dias no armazenamento a 23°C e entre 75 e 90 dias no armazenamento a 35°C. Para a estocagem a 23°C esse foi o tempo estabelecido para a vida-de-prateleira do produto nessa embalagem enquanto para a esto-

cagem a 35°C a vida-de-prateleira estabelecida foi entre 62 e 75 dias devido ao sabor metálico percebido na avaliação sensorial.

A avaliação sensorial do refrigerante de limão permitiu verificar a ocorrência de deterioração do sabor do produto durante a estocagem, nas duas condições de temperatura, ocorrida no produto acondicionado nos diversos tipos de embalagem metálica e também na garrafa de vidro utilizada como referência. Em função disso, o fator limitante da vida-de-prateleira do refrigerante de limão nas embalagens em folha-de-flandres foi a alteração organoléptica, sendo o produto considerado inaceitável aos 150 dias de estocagem a 23°C e 105 dias de estocagem a 35°C.

A caracterização das embalagens quanto à porosidade do verniz e proteção da região de soldagem mostrou-se diretamente relacionada às diferenças no desempenho encontradas entre as embalagens. A avaliação de amostras da região de soldagem no tempo zero e aos 180 dias de estocagem a 23°C por meio de microscopia eletrônica e difração de raios X possibilitou a visualização e confirmação da formação de pontos de corrosão e existência de defeitos no sistema de envernizamento das embalagens.

SUMMARY

The performance of four kinds of cans, two of them produced by Soudronic and Conoweld welding technologies, and the other two by the conventional process (soldered), was evaluated. With the exception of the can produced by the Conoweld process that was manufactured from tin free steel, the packaging material was tinplate. All of the cans were lacquered internally. The product studied was a lemon soft drink.

The shelf-life of the product in the several packagings was determined by storage test within a period of six months at two temperature conditions, 23°C and 35°C. The main parameters considered were the internal visual evaluation of the packaging, the concentration of iron and the sensorial evaluation of the product.

It was verified that although the tinplate cans presented some small differences among themselves, all of the types of tinplate cans (welded and soldered) presented a good performance during the six months of storage, while the welded tin free steel can suffered a process of accentuated corrosion and the product packaged in it reached concentrations of iron above the permissible tolerance (2ppm at six months of storage) between 90 and 120 days in storage at 23°C and between 75 and 90 days in storage at 35°C. For the storage at 23°C, that was the period established for the shelf-life of the product in this packaging, while for the storage at 35°C the shelf-life was between 62 and 75 days in function of the metallic flavor detected in the sensorial evaluation.

The sensorial evaluation of the lemon soft drink allowed us to detect the product flavor deterioration during the storage at the two temperature conditions that occurred in the product packaged in several types of metallic packaging and also in glass used as reference. In function of that, the limiting factor of the shelf-life of the lemon soft drink in tinsplate packagings was the sensorial alteration. The product was considered unacceptable at 150 days of storage at 23°C and at 105 days of storage at 35°C.

The characterization of the packagings as to lacquer porosity and protection of the region of welding proved to be directly related to the differences in performance verified among the packagings. The evaluation of samples of the region of welding at time zero and at 180 days of storage at 23°C in Scanning Electron Microscope and X-Ray Diffraction enabled the visualization and confirmation of points of corrosion formation and the existence of defects in the system of packaging lacquering.

ÍNDICE

	Página
NOTAÇÃO E NOMENCLATURA	1
LISTA DE FIGURAS	2
LISTA DE TABELAS	12
I. INTRODUÇÃO	23
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
1. Sistemas de soldagem elétrica	27
2. Corrosão e métodos de avaliação	31
3. Determinação de metais em produtos alimentícios en- latados	40
4. Sistemas de envernizamento de embalagens metálicas	43
5. Refrigerante de limão e requerimentos de embala- gem	46
6. Caracterização e controle de qualidade de embala- gens metálicas	48
7. Avaliação sensorial	51
III. MATERIAIS E MÉTODOS	55
1. Materiais	55
1.1. Embalagens	55
1.2. Produto	56
1.3. Condições e período de estocagem	56
2. Métodos	56
2.1. Caracterização das embalagens	56
2.2. Caracterização do refrigerante	66
2.3. Estudo de vida-de-prateleira	68
2.3.1. Nas embalagens	68
2.3.2. No produto	71
2.4. Microscopia eletrônica e microanálise de Raios-X	81

ÍNDICE (CONT.)

	Página
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
1. Caracterização das embalagens utilizadas	82
2. Caracterização do refrigerante de limão "SODA" ...	116
3. Resultados do estudo de vida-de-prateleira	120
4. Microscopia eletrônica	226
V. CONCLUSÕES	227
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	230
APÊNDICE I - Espectros de infravermelho de vernizes conhecidos.....	244
APÊNDICE II- Resultados da microscopia eletrônica ...	247

NOTAÇÃO E NOMENCLATURA

- RP - Resistência à polarização
- i_{corr} - Corrente de corrosão
- i_{Tafel} - Densidade de corrosão obtida a partir das curvas de polarização de Tafel
- i_{RP} - Densidade de corrosão obtida a partir da equação de Stern & Geary
- ba - Coeficiente angular da reta de Tafel anódica, mV/ciclo log
- bc - Coeficiente angular da reta de Tafel catódica, mV/ciclo log
- E_{corr} - Potencial de corrosão
- E_j - Potencial polarizado
- na - sobrepotencial anódico
- nc - sobrepotencial catódico
- [] - Concentração expressa em ppm (P/V)
- AVI - Avaliação visual interna
- IEV - Porosidade do material metálico
- pH - Concentração hidrogeniônica
- EAA - Espectrofotometria de absorção atômica

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Diagrama esquemático das curvas de polarização catódica e anódica.....	34
FIGURA 2 - Diagrama esquemático da curva de polarização linear	37
FIGURA 3 - Curvas de polarização de folha cromada e aço base em solução tampão a pH10.....	62
FIGURA 4 - Diagrama esquemático da lata de refrigerante de limão	65
FIGURA 5 - Ficha utilizada na avaliação sensorial do refrigerante de limão	75
FIGURA 6 - Termos utilizados na descrição inicial do refrigerante de limão	77
FIGURA 7 - Posições dos doze provadores em relação aos dois primeiros componentes principais em etapa intermediária do treinamento da equipe para avaliação sensorial de refrigerante de limão .	78
FIGURA 8 - Posições dos doze provadores em relação aos dois primeiros componentes principais na etapa final do treinamento da equipe para avaliação sensorial de refrigerante de limão.....	79
FIGURA 9 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata A após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	89
FIGURA 10 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata B após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	89

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 11 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata C após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	90
FIGURA 12 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata D após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	90
FIGURA 13 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata A após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	91
FIGURA 14 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata B após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	91
FIGURA 15 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata C após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	92
FIGURA 16 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata D após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	92
FIGURA 17 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata A após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	94
FIGURA 18 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata B após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	94
FIGURA 19 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata C após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	95

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 20 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata D após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	95
FIGURA 21 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata A após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	96
FIGURA 22 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata B após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	96
FIGURA 23 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata C após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	97
FIGURA 24 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata D após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	97
FIGURA 25 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 1 (latas A e B) após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	98
FIGURA 26 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 2 (latas C e D) após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	98
FIGURA 27 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 1 (latas A e B) após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	99
FIGURA 28 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 2 (latas C e D) após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	99

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 29 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata A após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	100
FIGURA 30 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata B após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	100
FIGURA 31 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata C após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	101
FIGURA 32 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata D após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado	101
FIGURA 33 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata A após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	102
FIGURA 34 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata B após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	102
FIGURA 35 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata C após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	103
FIGURA 36 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata D após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado	103
FIGURA 37 - Distribuição das latas A, B, C e D segundo a porosidade do verniz pelo "Waco Enamel Rater Test"	105

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 38 - Distribuição dos fundos 1 e 2 segundo a porosidade do verniz pelo "Waco Enamel Rater Test"	106
FIGURA 39 - Distribuição das latas A, B, C e D (corpo e tampa) segundo a porosidade do aço, base (IEV)	110
FIGURA 40 - Correlação entre os valores médios de IEV ($\mu\text{A}/\text{dm}^2$) e WACO TEST (mA/dm^2) para as latas A, C e D).....	111
FIGURA 41 - Cromatogramas dos compostos voláteis presentes no verniz interno do corpo das latas A, B, C e D em coluna 10% Carbowax 20M sobre Chromossorb W (3m x 1/8").....	113
FIGURA 42 - Cromatogramas dos compostos voláteis presentes no verniz interno da região de soldagem das latas A, B, C e D em coluna 10% Carbowax 20M sobre Chromossorb W (3m x 1/8").....	114
FIGURA 43 - Cromatogramas dos compostos voláteis presentes no verniz interno dos fundos 1 e 2 em coluna 10% Carbowax 20M sobre Chromossorb W (3m x 1/8").....	115
FIGURA 44 - Curvas de resistência à polarização em função do tempo para amostras do corpo das latas A, B, C e D sem verniz em diferentes meios como eletrólito.....	119

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 45 - Avaliação visual interna da região de soldagem das latas A, B, C e D em função do período de estocagem a 23°C e 35°C	140
FIGURA 46 - Latas B aos 150 dias de estocagem a 35°C. Diferenças na intensidade de corrosão.....	141
FIGURA 47 - Concentração de ferro no refrigerante "SODA" (ppm) em função do tempo de estocagem a 23°C (dias) para as latas A, B, C e D.....	146
FIGURA 48 - Concentração de ferro no refrigerante "SODA" (ppm) em função do tempo de estocagem a 35°C (dias) para as latas A, B, C e D.....	147
FIGURA 49 - Correlações entre as concentrações de ferro no refrigerante "SODA" nas embalagens A, C e D para as estocagens a 23 e 35°C	149
FIGURA 50 - Resultados da avaliação sensorial de perfil de sabor do refrigerante "SODA" quanto aos atributos limão, oxidado e metálico, em função do tempo de estocagem para as latas A, B, C e D e garrafa G.....	160
FIGURA 51 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata A (em folha de acetato)	contracapa
FIGURA 52 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata B (em folha de acetato).....	contracapa

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

Página

- FIGURA 53 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata C (em folha de acetato)..... contracapa
- FIGURA 54 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata D (em folha de acetato)..... contracapa
- FIGURA 55 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na garrafa G (em folha de acetato) contracapa
- FIGURA 56 - Resultados da avaliação sensorial de perfil de sabor do refrigerante "SODA" quanto aos atributos limão, oxidado e metálico, em função do tempo de estocagem a 35°C para as latas A, B, C, D e garrafa G..... 163
- FIGURA 57 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata A (em folha de acetato) contracapa
- FIGURA 58 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata B (em folha de acetato) contracapa
- FIGURA 59 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata C (em folha de acetato) contracapa

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 60 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata D (em folha de acetato)	contracapa
FIGURA 61 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na garrafa G (em folha de acetato)	contracapa
FIGURA 62 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão a zero dia de estocagem ..	189
FIGURA 63 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 30 dias	190
FIGURA 64 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 62 dias.....	191
FIGURA 65 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 90 dias	192
FIGURA 66 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 120 dias	193

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 67 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 150 dias	194
FIGURA 68 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 180 dias.....	195
FIGURA 69 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 15 dias	196
FIGURA 70 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 30 dias	197
FIGURA 71 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 49 dias	198
FIGURA 72 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 62 dias.....	199
FIGURA 73 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 75 dias	200

LISTA DE FIGURAS (CONT.)

	Página
FIGURA 74 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 90 dias	201
FIGURA 75 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 105 dias	202
FIGURA 76 - Medida de resistência à polarização em função do tempo para amostras do corpo das latas A e D	217
FIGURA 77 - Medida de resistência à polarização em função do tempo para amostras de região de soldagem das latas A, B, C e D	218
FIGURA 78 - Curvas de polarização catódica e anódica em amostra do corpo da lata D após 194 dias de contato com o refrigerante "SODA"	222
FIGURA 79 - Resultado da polarização potencioestática de amostra do corpo da lata B após 194 dias de contato com o refrigerante "SODA"	223
FIGURA 80 - Correlações entre as correntes de corrosão obtidas pelas medidas de RP e curvas de polarização em células com amostras da região de soldagem das latas A, B, C e D usando como eletrólito o refrigerante "SODA" e correlações entre as correntes de corrosão e a concentração de ferro no refrigerante da célula	224

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Requisitos de porosidade de verniz pelo WACO TEST para latas de cervejas (104)	49
TABELA 2 - Caracterização da lata A	83
TABELA 3 - Caracterização da lata B	84
TABELA 4 - Caracterização da lata C	85
TABELA 5 - Caracterização da lata D	86
TABELA 6 - Composição química do aço base das latas A, B, C e D dos fundos 1 e 2, e especificação pela ASTM, em %	87
TABELA 7 - Frequência de porosidade detectada pelo WACO TEST nas diversas posições para as latas A, B, C e D (corpo e tampa)	108
TABELA 8 - Concentração residual de solvente em mg/m ²	112
TABELA 9 - Resultados das análises químicas do refrigerante de limão	117
TABELA 10 - Composição em aminoácidos (em µmol/100mL) no refrigerante de limão acondicionado em lata e garrafa de vidro	118
TABELA 11 - Médias da avaliação visual interna da tampa das latas estocadas a 23°C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem	121

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 12 - Médias da avaliação visual interna da tampa das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	122
TABELA 13 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem	123
TABELA 14 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	124
TABELA 15 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.....	125
TABELA 16 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	126

LISTA DE TABELAS (CONT.)

Página

TABELA 17 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem	127
TABELA 18 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	128
TABELA 19 - Médias da avaliação visual interna da tampa das latas estocadas a 230C por um período de 150 dias e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem	129
TABELA 20 - Médias da avaliação visual interna da tampa das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	130
TABELA 21 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem	131

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 22 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	132
TABELA 23 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem	133
TABELA 24 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	134
TABELA 25 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem	135
TABELA 26 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem	136

LISTA DE TABELAS (CONT.)

Página

TABELA 27 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA" (ppm) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 230C, e as comparações entre épocas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	142
TABELA 28 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA" ⁽¹⁾ (ppm) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 230C, e as comparações entre amostras pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.....	143
TABELA 29 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA" (ppm) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 350C, e as comparações entre épocas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	144
TABELA 30 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA" ⁽¹⁾ (ppm) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 350C, e as comparações entre amostras pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	145
TABELA 31 - Concentrações médias de chumbo (ppm) no refrigerante de limão "SODA" acondicionado nas embalagens A, B, C, D e G a zero dia e em A e C ao longo do período de estocagem a 230C e 350C.	151
TABELA 32 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos a zero dia de estocagem	152

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 33 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 30 dias	153
TABELA 34 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 62 dias	154
TABELA 35 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 90 dias	155
TABELA 36 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 120 dias	156
TABELA 37 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 150 dias	157
TABELA 38 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 180 dias	158
TABELA 39 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" a zero dia de estocagem	165

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 40 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 30 dias	166
TABELA 41 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 60 dias	167
TABELA 42 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 90 dias	168
TABELA 43 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 120 dias.....	169
TABELA 44 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 150 dias	170
TABELA 45 - Intervalo de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 180 dias	171
TABELA 46 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 15 dias	172

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 47 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 30 dias	173
TABELA 48 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 49 dias	174
TABELA 49 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 62 dias	175
TABELA 50 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 75 dias	176
TABELA 51 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 90 dias	177
TABELA 52 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 105 dias	178

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 53 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 15 dias.....	179
TABELA 54 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 30 dias	180
TABELA 55 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 49 dias	181
TABELA 56 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 62 dias	182
TABELA 57 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 75 dias	183
TABELA 58 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 90 dias	184

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 59 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 105 dias	185
TABELA 60 - Médias das cores vermelha e amarela atribuídas às diferentes embalagens segundo o tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância	205
TABELA 61 - Médias das cores vermelha e amarela atribuídas às diferentes embalagens segundo o tempo de estocagem à temperatura de 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância	206
TABELA 62 - pH médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	208
TABELA 63 - Acidez média do refrigerante (g ácido cítrico/100ml de refrigerante) segundo as embalagens e tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	209
TABELA 64 - Bríx médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	210

LISTA DE TABELAS (CONT.)

	Página
TABELA 65 - pH médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem a 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	211
TABELA 66 - Acidez média do refrigerante (g ácido cítrico/100ml de refrigerante) segundo as embalagens e tempo de estocagem a 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	212
TABELA 67 - Brix médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem a 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	213
TABELA 68 - Volume médio de ar (ml) em função das embalagens e tempo de estocagem a 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%	214
TABELA 69 - Volume médio de CO ₂ dissolvido em um volume de água em função das embalagens e tempo de estocagem a 23°C e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.....	215
TABELA 70 - Valores de correntes de corrosão obtidos pela curva de polarização e pela polarização linear em amostras das latas A, B, C e D após 194 dias a 35°C e concentração de ferro no refrigerante correspondente	220

I. INTRODUÇÃO

Os alimentos são submetidos a vários tipos de situações desde o momento que abandonam seu meio natural até o consumo. Fatores físicos, químicos e microbiológicos incidem adversamente em maior ou menor grau sobre os alimentos, ao longo das distintas fases de comercialização, podendo ocasionar sua perda para o consumo, o que faz necessária uma adequada proteção mediante várias formas de atuação (20). É uma das funções primordiais da embalagem oferecer esta proteção.

Existem múltiplas e variadas alternativas para embalagem de alimentos. As embalagens metálicas reúnem algumas destas alternativas, e sua importância como modo de acondicionamento de alimentos justifica-se por certas propriedades específicas do metal como rigidez, impermeabilidade, facilidade de formação, dentre outras (20).

As embalagens metálicas são fabricadas a partir de materiais compostos pelo aço-base com ou sem revestimento. A folha-de-flandres é o material metálico mais utilizado, sendo constituído por uma chapa de aço recoberto em ambos os lados com uma camada de estanho e uma de passivação com compostos de cromo.

Foi introduzida no século XVIII na forma de lata de três peças, ou seja, constituída por uma tampa, corpo e fundo, e com a costura lateral (ou agrafagem) feita por meio de uma solda de estanho e chumbo. Esta é a chamada lata convencional.

A folha-de-flandres pode ser fabricada pelo processo de imersão do aço em estanho fundido, chamada folha "Coke", ou pela deposição eletrolítica do estanho, a qual permite o controle de quantidade do estanho aplicado sobre o material.

O Brasil iniciou a produção de folha-de-flandres em 1948 pelo sistema de imersão e em 1956 foi inaugurada a primeira linha de estanhamento eletrolítico. Atualmente, toda a folha-de-flandres brasileira é produzida por este processo (91).

Em 1957 foi lançado no Japão um novo tipo de material metálico, denominado folha cromada, como sucedâneo para a folha-de-flandres. Este material é constituído pelo aço-base revestido em ambos os lados por uma camada composta por cromo na forma metálica e de óxidos (91).

A folha cromada tem sua aplicação limitada na fabricação de corpos de latas de três peças por não ser possível a utilização de soldas estanho/chumbo, sendo utilizada principalmente para tampas, fundos e latas de duas peças ou soldadas eletricamente.

O Brasil iniciou a fabricação da folha cromada em 1980, visando suprir a demanda atendida exclusivamente por importações desse material (91).

Nos últimos anos têm havido muitas pressões de ordem legislativa e mercadológica demandando modificações na tecnologia de fabricação de latas. A principal razão para a busca de alternativas para a lata convencional deve-se à possibilidade de migração do chumbo presente na agrafagem para o conteúdo da lata.

Neste sentido, existe uma concordância geral sobre a atratividade da lata soldada eletricamente, intensificada pelo fato de se manter a maioria dos méritos da lata convencional, particularmente sua versatilidade.

O processo permite o uso de materiais previamente envernizados e é prontamente ajustável para a produção de diferentes tamanhos e formas de latas. Esta flexibilidade é particularmente importante nas indústrias enlatadoras de alimentos e bebidas, que são caracterizadas pela grande variedade de tamanho e tipos de latas. A lata soldada eletricamente também apresenta outras vantagens, como alta integridade da lata, versatilidade em materiais metálicos, inclusive de menor custo, boas condições ambientais na planta de produção, economia de material, facilidade de recravação, maior área de decoração.

A tecnologia de soldagem elétrica para fabricação de embalagens metálicas foi introduzida há poucos anos no Brasil, visando principalmente à aplicação para cerveja e refrigerantes. Existem, no mercado nacional, latas soldadas eletricamente pelo processo "Conoweld" utilizando-se folha cromada e pelo processo "Soudakonke-Superwima", utilizando-se folha-de-flandres.

A literatura internacional fornece informação suficiente sobre a tecnologia de fabricação e a resistência mecânica de latas soldadas eletricamente. No entanto existem raras publicações sobre a aplicação dessas latas para produtos alimentícios em geral, incluindo as bebidas carbonatadas.

O presente trabalho visou a avaliar o desempenho de latas soldadas eletricamente em comparação com as latas convencionais quando do acondicionamento de refrigerante de limão pelo período de vida-de-prateleira de seis meses. Nessa avaliação levou-se em conta o sistema de embalagem, isto é, a lata como um todo. Foram utilizadas embalagens produzidas pelos processos convencional e de soldagem elétrica provenientes de duas empresas nacionais. O tempo de vida-de-prateleira do refrigerante de limão, nos diferentes tipos de embalagem, foi estabelecido pela sua avaliação periódica em

função da qualidade organoléptica e migração de ferro proveniente da embalagem. Paralelamente foram realizados estudos das características das embalagens visando verificar suas diferenças.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I. SISTEMAS DE SOLDAGEM ELÉTRICA

O princípio utilizado na soldagem elétrica de materiais metálicos é a soldagem por resistência, ou seja, a fusão permanente de metais, obtida pelo efeito de aquecimento da corrente que passa através de uma resistência elétrica existente no circuito de soldagem, conjuntamente com a aplicação de pressão. O resultado é a formação de uma solda homogênea, cuja resistência excede àquela do material que ela liga (23, 33, 86).

Existem dois tipos de sistemas de soldagem elétrica comercialmente aceitos atualmente: o "*Conoweld*", desenvolvido nos EUA pela Continental Can Co, e o "*Soudronic AG*", de origem suíça (5, 23, 93).

O processo "*Conoweld*", muito usado nos EUA para produção de corpos de lata de folha cromada, envolve a passagem de corrente em roletes de cobre após a retirada mecânica do revestimento sobre o aço. A retirada do revestimento é efetuada com o objetivo de evitar a contaminação do eletrodo de cobre. Como consequência do processo forma-se uma fase sólida soldada, que se mantém uniforme na área de sobreposição do material. Este processo foi utilizado primeiramente para latas de bebidas e, mais tarde, para latas de aero

sol, ambas em "tin free steel" ou folha cromada. Também tem sido aplicado para produção de latas para alimentos (23, 93).

O processo "Soudronic" baseia-se no uso de uma fonte de corrente alternada sobre dois eletrodos de solda, na forma de rolos rotativos, um situado sobre o outro, resultando na soldagem por ponto. O cilindro do corpo da lata move-se de tal forma que o eletrodo inferior esteja dentro dele. De maneira a evitar o problema da rápida contaminação e deformação do eletrodo, o soldador incorpora um dispositivo que alimenta um fio de cobre entre os eletrodos e o corpo da lata. O fio de cobre atua como um eletrodo intermediário e é continuamente renovado para a manutenção de uma superfície de contato limpa entre o eletrodo e o cilindro. Devido a esse sistema de renovação, pode-se soldar materiais metálicos revestidos, sem necessidade de retirada prévia do revestimento. Aplica-se também uma pressão controlada durante a soldagem para garantir um ótimo contato entre as extremidades sobrepostas do cilindro a ser soldado e para manter a forma desejada na região da solda (86, 93).

Esse sistema sofreu sucessivas modificações desde sua implantação, visando à diminuição da área de sobreposição na costura lateral, onde as partes não soldadas eram difíceis de proteger contra a possível corrosão, sendo estas latas inadequadas para o acondicionamento da maioria dos produtos alimentícios. Como resultado tem-se o processo "superwima", onde a área de sobreposição, com largura de 0,15 a 0,50mm, é totalmente soldada. As máquinas soldadoras "Soudronic" foram primeiramente usadas para produção de recipientes altos e de grande volume, então para latas de aerosol, latas de cerveja e outras aplicações. Atualmente são utilizadas para uma grande variedade de latas para alimentos e bebidas (5, 12, 72, 93).

Os dois tipos de soldagem elétrica para fabricação de latas para produtos alimentícios são normalmente realizados em câmaras com gás inerte a fim de evitar a oxidação da região de soldagem. Este fator é importante, uma vez que a presença de óxidos superficiais não ligados ao metal pode causar a danificação mecânica dos vernizes aplicados sobre esta região com o objetivo de protegê-la contra a corrosão (12, 27).

O uso de latas soldadas eletricamente no acondicionamento de produtos alimentícios tem crescido rapidamente, nos últimos anos, e acredita-se que venha gradualmente a substituir a lata de folha-de-flandres soldada convencionalmente na próxima década. Alguns países como França, Alemanha e Itália já produzem 100% das latas de conserva através dessa tecnologia.

NORMAN (72) descreve os fatores relevantes da folha-de-flandres, que podem influenciar a soldagem elétrica pelo sistema Soudronic e as vantagens técnicas deste tipo de costura lateral em recipientes de folha-de-flandres. Também apresenta aspectos importantes relacionados ao envernizamento da região de soldagem, citando que a proteção ineficiente desta região pode levar a sérios problemas de corrosão com produtos agressivos e à deterioração dos produtos sensíveis ao ferro como a cerveja.

SODEIK (93) apresenta resultados de testes de soldagem elétrica com vários tipos de folha-de-flandres em diferentes máquinas de soldagem Soudronic Wima, citando a influência da camada de estanho, da espessura da folha e das características mecânicas e composição do aço-base.

SCHAERER (86) apresenta as características e vantagens do sistema superwima de soldagem elétrica, citando sua possibilidade de uso para folha-de-flandres, folha cromada e outros materiais metálicos. Comenta sobre a facilidade de incorporação destas máquinas

nas em qualquer linha de produção de latas de três peças, sobre os sistemas de envernizamento da região de soldagem e sobre o custo relativamente baixo de produção da lata soldada eletricamente, justificando, assim, seu maior crescimento, quando comparada aos outros sistemas de fabricação das latas.

SCHAERER & WEIL (87) reviram os desenvolvimentos dos equipamentos de soldagem elétrica garantindo a produção de solda íntegra e sem defeitos; citam opções para diminuir gastos com o fio de cobre; comentam sobre a possibilidade de uso dos equipamentos Soudronic Superwima para outros materiais metálicos além da folha-de-flandres e sobre bons resultados obtidos na fabricação de latas com folhas de espessura de 0,12mm por este processo.

CATALÃ (20) & MCKERNAN (65) comentam sobre a lata soldada eletricamente como um potencial para a substituição da lata convencional. Este último revela já ter ocorrido uma redução significativa na quantidade de chumbo introduzido na cadeia alimentar proveniente das latas de três peças com solda Sn/Pb, em consequência dos melhoramentos da técnica de soldagem convencional e pela introdução das latas de duas peças e da lata soldada eletricamente. Sua previsão, no entanto, é que a lata de três peças convencional deverá ser totalmente substituída até 1988, a despeito dos melhoramentos alcançados em sua tecnologia. Também apud GILSON (17) fez uma citação similar sobre essa substituição em relação ao mercado da Inglaterra, prevendo a eliminação da lata de três peças convencional para o ano de 1985.

MAHADEVIAH *et alii* (51) investigaram a utilização da lata de folha-de-flandres soldada eletricamente (Soudronic) como uma alternativa à soldada com Sn/Pb. Determinaram a vida-de-prateleira de quatro produtos: batata em salmoura, concentrado de tomate, suco e polpa de manga embalados em latas soldadas eletricamente en-

vernizadas internamente e tendo como padrão a lata convencional. Concluíram que a lata soldada eletricamente é uma alternativa para substituir a convencional para produtos alimentícios processados.

BARBIERI *et alii* (12) analisaram o desempenho das latas de folha-de-flandres soldadas pelo processo Soudronic usando como referência a soldada com liga Sn/Pb para feijão, ervilha, concentrado e suco de tomate e pêssego em xarope. Os parâmetros considerados foram a concentração de ferro no produto e a aparência visual da lata, durante o período de armazenamento de dois anos. Verificaram que os teores de ferro no produto acondicionado nas latas com solda elétrica mantiveram limites confrontáveis com os acondicionados na lata de três peças com solda a liga Sn/Pb, mas havendo diferença significativa entre os diferentes tipos de latas.

CHIAPPE (23) apresenta dados de enlatamento de cerveja e refrigerante (cola) em latas de folha cromada soldadas pelo processo Conoweld e em latas de folha-de-flandres soldadas pelo processo convencional. A comparação do desempenho dos dois tipos de latas foi feita com base no teor de ferro encontrado no produto pelo período de armazenamento de seis meses. Concluíram que o desempenho, em termos de migração de ferro das latas de folha cromada para cerveja e refrigerantes, é aceitável e fornece essencialmente o mesmo resultado que a lata de folha-de-flandres.

2. CORROSÃO E MÉTODOS DE AVALIAÇÃO

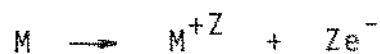
A corrosão é um dos fatores envolvidos na limitação da vida útil de um produto enlatado, além das alterações físicas, químicas e organolépticas que modificam gradualmente a qualidade do produto.

O termo corrosão indica todos os processos químicos e ele-

troquímicos pelos quais um material metálico passa do estado elementar para o oxidado, devido a interações com o ambiente.

Representa a tendência dos metais puros e ligas de se transformarem em compostos termodinamicamente mais estáveis. Em muitos casos, este ataque é acompanhado por deterioração física como abaulamento e perfuração. A corrosão pode ser acelerada pela presença de oxigênio e outros compostos como o nitrato e dióxido de enxofre.

A corrosão de latas de alimentos é caracterizada pela dissolução anódica do metal com formação de íons:



Os íons podem passar do eletrodo para a solução ou formar sais insolúveis que precipitam na sua superfície. Pode haver formação de uma camada de óxido ou hidróxido na superfície, que pode posteriormente ser oxidada. Tais camadas são porosas, facilitando a corrosão (como no caso de folhas estanhadas) ou compactas e não porosas, formando uma camada protetiva (como ocorre no alumínio) (53).

Na maioria dos casos, a corrosão é acompanhada de liberação de hidrogênio ou redução do oxigênio. Outras reações catódicas podem ocorrer, consumindo os elétrons liberados na dissolução anódica do metal. A reação de corrosão em latas de folhas-de-flandres e cromada é essencialmente eletroquímica e ocorre em um meio aquoso pela formação de células galvânicas. Tais células são formadas quando dois metais de diferentes pressões de dissolução são colocados em contato. O metal mais ativo - o anodo - dissolve, protegendo o metal passivo - o catodo. Danos mecânicos da superfície metálica, impurezas e falhas microscópicas do metal de recobrimento podem levar à formação de células localizadas, gerando correntes de corrosão que, de acordo com a lei de Faraday, dissolve uma quantidade equivalente do metal (53).

A capacidade de um metal se dissolver em um meio aquoso é expressa por um potencial relacionado com a energia livre de Gibbs, que é uma medida da possibilidade de ocorrer a reação química. Por outro lado, esta capacidade não afeta a velocidade de corrosão, que é medida em densidade de corrente. A oxidação do metal e a redução das espécies em solução ocorrem a velocidades idênticas, isto é, as correntes totais anódica e catódica são iguais, enquanto as densidades de corrente podem diferir substancialmente, dependendo do tamanho relativo das áreas anódica e catódica. Quando as áreas anódicas são muito pequenas e têm uma alta densidade de corrente, o metal pode ter corrosão por ponto e pode ocorrer perfuração, mesmo que a velocidade média de corrosão seja relativamente baixa (53).

Quando um metal ou liga entra em contato com um meio, ele assume um potencial dependente de sua natureza e do meio. Este potencial de corrosão (E_{corr}) é um potencial misto resultante dos processos do eletrodo de metal e do hidrogênio. Quando uma direção é favorecida sobre a outra, o eletrodo está polarizado. O potencial no qual a reação ocorre é mudado por uma quantidade chamada sobrepotencial, definida como $\eta = E_{corr} - E_i$, onde E_i é o potencial polarizado. O sobrepotencial anódico η_a dirige o processo de dissolução do metal, e o sobrepotencial catódico η_c dirige o processo catódico. A corrente que causa a mudança do equilíbrio é a corrente líquida da reação e pode ser medida. A Figura 1 apresenta um esquema das curvas corrente x potencial para os processos anódico e catódico.

Este deslocamento do potencial de equilíbrio pode obedecer a três tipos de polarização: ativação, difusão e de resistência.

Em 1905 Tafel descobriu que as polarizações anódica e catódica podem ser plotadas como função linear de corrente, isto é:

$$E = a + b \log i \quad (2)$$

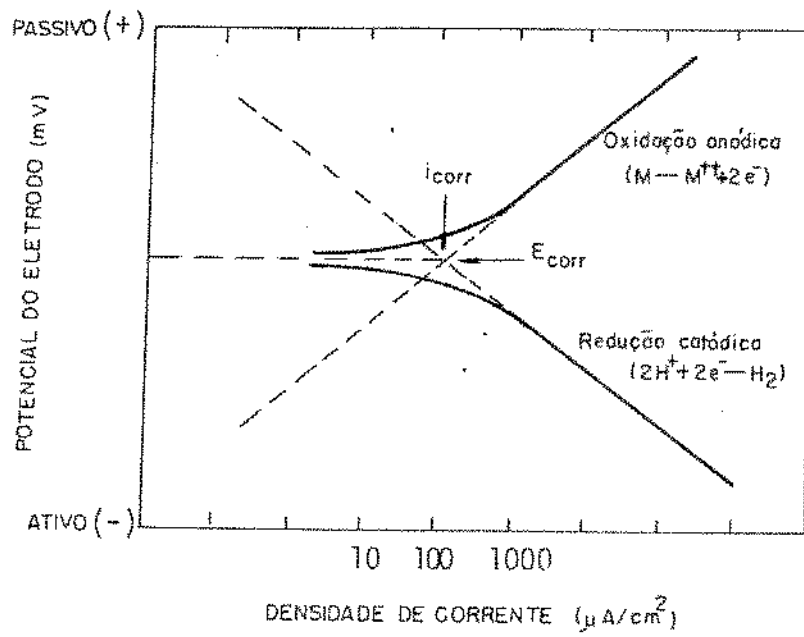


FIGURA 1 - Diagrama esquemático das curvas de polarização catódica e anódica (74).

Onde: E é o potencial do eletrodo, i a densidade de corrente e a e b são constantes. Refere-se à constante b como a inclinação de Tafel, que é característica de um processo particular anódico (ba) ou catódico (bc) e é expressa em mV/ciclo logarítmico. Esta equação somente é válida quando as curvas representam a polarização por ativação. No ponto de intersecção, os dois processos ocorrem na mesma velocidade. O potencial correspondente a este ponto é o potencial de corrosão. Se um metal em um meio aquoso é conectado a uma fonte de corrente ou potencial e polarizado anódica ou catódicamente com respeito a seu potencial de corrosão, obtém-se uma corrente que permite a determinação da velocidade de corrosão, a partir da curva $E \times \log i$. Isto é feito tanto por extrapolação de altos valores, a partir do potencial de corrosão no lado catódico ou anódico (curvas de Tafel) ou por medidas na vizinhança do E_{corr} , chamada polarização linear. No primeiro caso assume-se que as reações anódica e catódica apresentam o desempenho de Tafel ($E = a + b \log i$) e constrói-se a curva potencial aplicado versus o logaritmo da corrente lida. A corrente de corrosão é determinada pela extrapolação das retas de Tafel anódica ou catódica até o potencial de corrosão, ou pela intersecção das duas retas (anódica e catódica), obtendo-se o valor de i na escala semilogarítmica correspondente a este ponto (53, 56).

O método da polarização linear baseia-se na equação de Stern-Geary:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{ba \ bc}{2,3 \ i_{corr} (ba+bc)} \quad (3)$$

e consiste em variar o potencial em um intervalo próximo ao E_{corr} ($\Delta E \leq 25mV$), assumindo-se que a corrente resultante (Δi) seja linear. A medida $\Delta E/\Delta i$ tem unidade de resistência e, por isso, é cha

mada resistência à polarização (RP), a qual é inversamente proporcional à velocidade de corrosão. A **Figura 2** apresenta um esquema da curva de polarização linear.

Os valores de b_a e b_c , correspondentes às inclinações das retas de Tafel anódica e catódica, respectivamente, deveriam ser obtidos a partir das curvas de polarização. No entanto, é possível a utilização de números arbitrários para esses valores, como fizeram *apud* FARROW *et alii* (59) onde $b_a = b_c = 120\text{mV/ciclo log}$ e MASSINI (62) onde $b_a = 60\text{mV/ciclo log}$ e $b_c = 120\text{mV/ciclo log}$.

Muitos autores têm aplicado as técnicas eletroquímicas de polarização para o estudo da corrosão em embalagens metálicas. SHERLOCH *et alii* (89), CATALÁ & DURAN (18, 19, 21) MAHADEVIAH *et alii* (50) & MASSINI *et alii* (60, 62) desenvolveram diferentes metodologias, as quais são relativamente úteis para se prever o desempenho do material em latas para alimentos. Outros autores propuseram a aplicação das técnicas de polarização para avaliação de folha-de-flandres e outros materiais envernizados. KLENIEWSKI (43) realizou medidas de resistência à polarização em amostras de folha-de-flandres e folha não revestida recobertas com verniz vinílico e verniz fenólico em três diferentes espessuras, imersos em várias soluções aquosas abertas ao ar. Os resultados, quando comparados com a deterioração visível e o ferro dissolvido de amostras estocadas nas soluções de teste, mostraram que a resistência à polarização é um indicador do desempenho dos sistemas metal-verniz em soluções aquosas. PASSY & MANNHEIM (74) realizaram um estudo com algumas similaridades, onde aplicaram medidas eletroquímicas, avaliação visual e determinação do ferro dissolvido na avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres envernizadas e cheias com cubos de melão, estocadas a diferentes temperaturas. Verificaram que a aparência visual se correlaciona com a resistência à po-

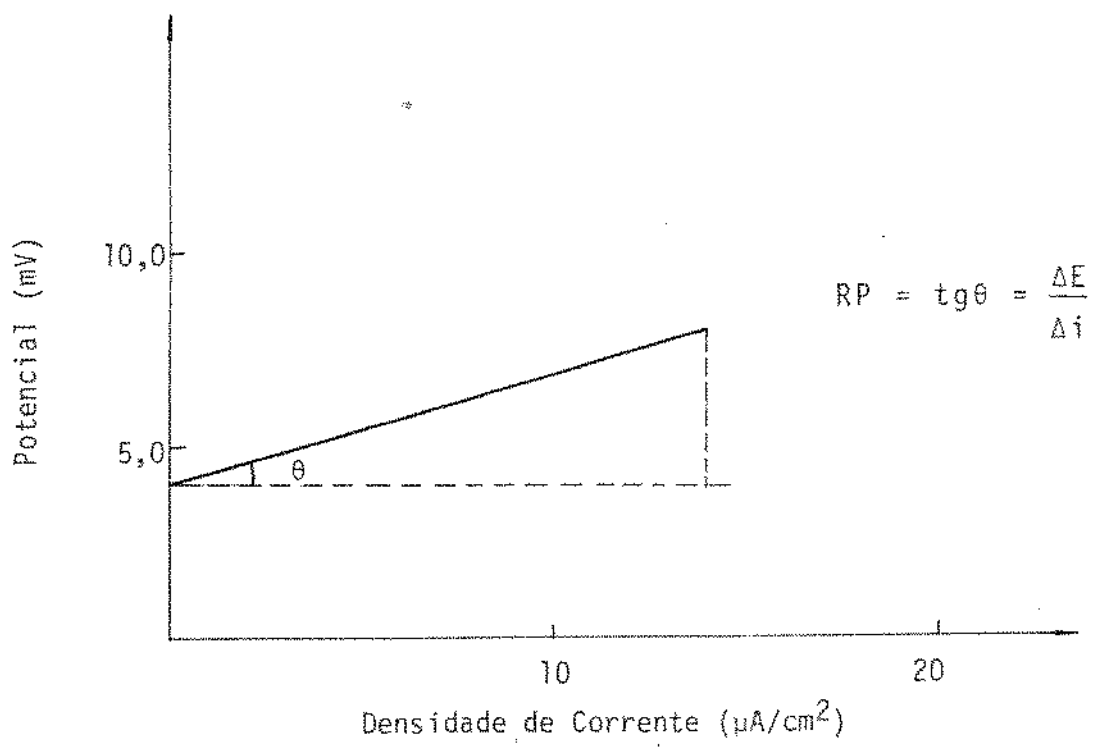


FIGURA 2 - Diagrama esquemático da curva de polarização linear.

larização; as correntes de corrosão, obtidas pelas medidas potenciodinâmicas, aumentaram linearmente com o tempo, houve relação entre as correntes de corrosão obtidas pela polarização linear e as medidas potenciodinâmicas, indicando que a primeira, que é um método mais rápido e simples pode ser usada para estimar velocidades de corrosão; também foi encontrada uma relação entre a densidade de corrente e o ferro dissolvido, sendo que tanto um quanto o outro podem ser usados como critério para a vida-de-prateleira do produto.

CATALÃ & CABANES (22) propuseram uma metodologia baseada em técnicas eletroquímicas para a avaliação rápida e objetiva da velocidade de corrosão em latas de folhas-de-flandres envernizadas. Os testes foram realizados utilizando a própria lata como eletrodo de trabalho. Usando produto de diferentes potenciais de corrosividade, obtiveram boas relações entre os parâmetros eletroquímicos e o correspondente desempenho real, por meio de testes de estocagem. Concluíram que a técnica pode ser usada na estimativa da vida-de-prateleira comercial de produtos enlatados em latas envernizadas, embora existam algumas limitações.

De maneira contrária, MONTANARI (70) afirma que as técnicas de polarização em corrente contínua, como a resistência à polarização e a extrapolação das retas de Tafel, não são adequadas à avaliação de materiais metálicos envernizados. Baseia-se no fato de que estas medidas foram desenvolvidas a partir da teoria eletroquímica do processo de corrosão de Wagner e Traud, a qual pressupõe que o sistema seja caracterizado por reações relativamente simples, controlado pelo processo de transferência de carga. Além dessa, outras razões se apresentam, como a limitação dos equipamentos para determinação das correntes muito baixas aqui encontradas, da ordem de nA/cm^2 ou menores. Realizando avaliações da região de soldagem elétrica de latas para bebidas usando as técnicas de corrente contí-

nua e alternada, concluiu que, quando o revestimento orgânico confere uma boa proteção ao material metálico, não é possível determinar valores pela corrente contínua, enquanto para proteções inferiores existe acordo entre as medidas da velocidade de corrosão em corrente alternada (medidas de impedância) e corrente contínua.

MANNHEIM & PASSY (53) também citam que as técnicas eletroquímicas com corrente contínua são problemáticas quando se trata de latas envernizadas, uma vez que uma danificação profunda do filme de verniz pode resultar em resultados similares aos da folha-de-flandres não envernizada, e devido à necessidade de se utilizar instrumentação muito sensível, devido a pequenas correntes envolvidas.

Embora as medidas eletroquímicas forneçam informações sobre o desempenho dos materiais metálicos, em geral sua determinação não é suficiente para o estabelecimento da vida-de-prateleira dos produtos alimentícios. O desempenho quanto à corrosão de uma embalagem metálica e a vida útil de um alimento têm sido tradicionalmente avaliados por estudos de estocagem, onde as condições reais de trabalho são simuladas. Neste caso, determinado número de amostras é estocado em condições controladas e realizam-se análises periódicas do conteúdo de metais no produto, avaliação visual da embalagem, avaliação sensorial, entre outros. MANNHEIM & PASSY (53) afirmam que apesar das desvantagens de consumir tempo e dos custos, estes procedimentos são indispensáveis no estudo dos problemas básicos envolvidos na garantia de qualidade de qualquer combinação produto/embalagem durante a estocagem. BRITTON (16) cita a importância da realização desses testes como suporte à interpretação da velocidade de corrosão determinada pelos métodos eletroquímicos.

3. DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS ENLATADOS

O aumento na concentração de metais em alimentos enlatados durante a estocagem é consequência da sua má dissolução devido ao processo de corrosão. O teor de estanho é considerado um critério apropriado para a determinação da vida-de-prateleira de produtos acondicionados em latas sem verniz, o mesmo ocorrendo com o ferro em latas envernizadas (53).

Por muito tempo, a presença de estanho e ferro nos produtos alimentícios era considerada um fenômeno inevitável e substancialmente inócuo. Uma lata de conserva era considerada idônea para o consumo desde que não estivesse perfurada ou estufada. Nesse caso atentava-se, sobretudo, à esterilidade do alimento, comprometida pela perfuração da lata ou colocada em dúvida devido ao seu estufamento, não sendo possível distinguir a priori se um estufamento devia-se à corrosão da lata ou devido ao acúmulo de gás metabólico (56).

Ao longo dos tempos, essa questão passou a ser controlada com mais rigor no que se refere à questão toxicológica, estendendo-se progressivamente à legislação dos vários países o critério de considerar não mais comercializável uma lata de folha-de-flandres cujo produto contenha 250ppm de estanho, ou limites mais baixos, dependendo do país e variando com o tipo de produto (56).

Para o ferro em solução, em geral, não existem limites fixados, embora este possa provocar deterioração organoléptica do produto conferindo-lhe o sabor metálico e, em alguns casos, catalisando reações químicas como o escurecimento não enzimático ou a oxidação de lipídios (56).

O chumbo, que pode ser encontrado no alimento devido à liga de solda, é notoriamente muito tóxico mesmo em baixas concentrações. A concentração máxima permitida desse metal varia, de acordo

com o tipo de produto alimentício e a legislação de cada país, sendo geralmente de 2ppm para a maioria dos produtos, 0,5ppm para alimentos infantis e 0,2ppm para refrigerantes (53, 56). A legislação brasileira estabelece o nível máximo de 0,8ppm de chumbo em alimentos em geral e 0,2ppm para refrigerantes.

A espectrofotometria de absorção atômica (EAA) tem sido extensivamente utilizada na determinação de metais em alimentos e bebidas enlatados. Muitos trabalhos têm sido publicados nessa área, abrangendo os mais diversos metais encontrados nestes produtos, e mais especificamente o ferro, estanho e chumbo provenientes da embalagem.

Para a determinação de ferro, a EAA é relativamente simples e de grande uso.

SIMPSON (92) apresenta um método rápido para a determinação de cobre, estanho, ferro e cálcio em alimentos enlatados. Consiste na extração do metal em meio ácido por meio de um aquecimento rápido em chapa aquecida seguida de filtração do material. Boas recuperações foram encontradas para a adição de quantidades conhecidas dos diversos metais. Usando um equipamento Perkin-Elmer Modelo 303 determinou o limite de detecção para ferro de 0,03ppm nas condições de análise estabelecidas embora não defina o produto usado no estudo. Este método foi adotado pelo fabricante do equipamento para a determinação dos metais citados.

O APHA (3) recomenda o refluxo de ácido nítrico concentrado para a destruição da matéria orgânica, enquanto o AOAC (39) recomenda a digestão com ácido nítrico e sulfúrico. BAKER & SMITH (11) estudaram vários procedimentos para preparação de tecidos de plantas para análise por EAA. Concluíram que o método de calcinação a seco aparentemente diminui os níveis de ferro, e propuseram a digestão úmida com ácidos nítrico, perclórico e sulfúrico. É necessário mui-

to pouco prē-tratamento da amostra se todo o ferro estiver em soluçāo, se nāo houver matēria orgānica presente e se nāo existirem ions inorgānicos estranhos que formam matrizes com o ferro. A Perkin-Elmer (77) recomenda a aspiraçāo direta para bebidas alcoōlicas. VARJÚ (105) comparou os mētodos de digestāo ūmida e aspiraçāo direta para determinaçāo de ferro em bebidas alcoōlicas, e concluiu que a digestāo ē desnecessāria. PRICE & ROOS (80) determinaram a concentraçāo de Fe e Sn em sucos enlatados, usando o mētodo de leitura direta apōs a diluiçāo com āgua e ācido clorīdrico e a centrifugaçāo da amostra e encontraram bons resultados. Verificaram que a calcinaçāo a seco das amostras ē insatisfatōria.

BLAKE (14) cita que os sucos de frutas e refrigerantes normalmente requerem pouca preparaçāo da amostra para determinaçāo de metais por EAA, e que a aspiraçāo direta pode ser usada.

SEOW *et alii* (88) avaliaram os conteūdos de ferro e estanho em 12 tipos diferentes de sucos de frutas e nēctares acondicionados em latas. A anālise ao nīvel de probabilidade de 5% mostrou nāo haver diferençā significativa no conteūdo de ferro mēdio para as latas sem verniz e aquelas envernizadas intērnamente nas tampas e fundos, porē, as concentraçōes de ferro foram significativamente menores que o valor mēdio encontrado em produtos acondicionados em latas totalmente envernizadas.

ROY *et alii* (84) apresentam um mētodo para determinaçāo de estanho em rochas baseado na extraçāo seletiva do metal em soluçāo pela formaçāo de quelatos com N-benzoilfenīlhidroxilamina em tolueno, e leitura por absorçāo atōmica em chama acetileno/ōxido nitroso. O mētodo mostrou-se aplicāvel para conteūdos altos e baixos de estanho. HOCQUELLET & LABEYRIE (38) aplicaram a espectrofotometria de absorçāo atōmica eletrotērmica para a determinaçāo de estanho em alimentos. A leitura direta apōs tratamento da amostra com ācidos

nítrico e sulfúrico permite a determinação do estanho ao nível de mg/kg. O tubo de grafite usado é recoberto com óxido de tântalo e nitrato de amônio é adicionado à solução em teste para eliminar as interferências de matriz devidas principalmente ao carbono e enxofre.

A técnica de voltametria anódica reversa tem sido aplicada para a determinação de alguns metais como o chumbo. Baseia-se na concentração eletroativa de íons metálicos em eletrodo de mercúrio seguida de uma variação linear do potencial na direção anódica, através da qual o metal é retirado do eletrodo para a solução e a corrente gerada é transformada em concentração pela calibração com soluções-padrão.

ZINK *et alii* (113) apresentam um método para determinação de chumbo em leite evaporado por voltametria anódica reversa, sem pré-tratamento da amostra e obtiveram bons resultados, comparado com outro método de análise. O intervalo de leitura foi 0,05-1,00ppm Pb. ZINK *et alii* (114) realizaram um estudo colaborativo para a determinação de chumbo em leite evaporado e suco de maçã sem qualquer digestão da amostra, também por voltametria anódica inversa. Os métodos mostraram-se com boa precisão e exatidão nas concentrações de chumbo estudadas.

4. SISTEMAS DE ENVERNIZAMENTO DE EMBALAGENS METÁLICAS

A função primária dos revestimentos orgânicos em embalagens metálicas é evitar a interação entre a embalagem e seu conteúdo. A utilização de vernizes permitiu a ampliação do uso de latas, inclusive para produtos altamente agressivos. Essencialmente, os vernizes são soluções ou dispersões de matéria orgânica resinosa (natural ou sintética, com ou sem pigmentos) em solventes. O solvente

atua como veículo de transporte da resina e pigmentos e garante a formação de uma camada regular durante a aplicação na superfície metálica. O controle preciso do peso do filme seco, juntamente com condições de cura corretas (isto é, evaporação do solvente acompanhada pela mudança na estrutura química são essenciais para a obtenção das propriedades necessárias ao verniz no que diz respeito à resistência química e física (27, 53, 94).

Os principais vernizes utilizados no revestimento de embalagens metálicas são os óleo resinosos, fenólicos, epóxi e combinações (epóxi-fenólico, epóxi-éster e epóxi-amina), poliéster, vinílicos e acrílicos (53, 54, 94). Cada um apresenta propriedades particulares diferenciando-os quanto à adequação de aplicação, de acordo com as necessidades.

Nos últimos anos, os fabricantes de latas têm aprendido que uma lata de três peças somente é boa na proporção que o for sua região de soldagem. A mudança das latas de três peças para alimentos soldadas pelo processo convencional para as soldadas eletricamente faz do envernizamento da agrafagem um tópico extremamente importante, uma vez que o sucesso da lata soldada eletricamente depende da proteção desta região com um alto grau de certeza contra a corrosão (27, 76).

As exigências de proteção podem variar substancialmente entre os produtos alimentícios, dependendo da sua agressividade (principalmente produtos ácidos), características sensoriais e condições de processamento (5, 81).

Os vernizes utilizados para este fim podem ser divididos em três tipos: em solução, em dispersão e vernizes em pó. Os vernizes em solução, em geral, não permitem a formação de uma boa camada sobre a extremidade de corte do material. Têm a tendência de deslizar, fazendo surgir alguma exposição do metal. São eles os verni-

zes com base epóxi, vinílicos, acrílicos e poliéster. Os vernizes em dispersão são os organossóis e os tipos pigmentados. Os organossóis são o produto da dispersão de resinas vinílicas de alto peso molecular em meios resinosos apropriados. São particularmente adequados para uso em agrafagem pois permitem a aplicação de uma camada espessa de filme nesta região. Os produtos pigmentados são utilizados para camuflar coloração sob o filme de verniz ou por razões estéticas e podem ser organossol, epóxi ou poliéster. Finalmente, os vernizes em pó, à base de epoxi ou poliéster, provêem uma cobertura excelente da área de soldagem. É possível obter alta camada de verniz (27, 76, 81).

Os principais sistemas de aplicação de verniz são o de rolos e por spray, sendo que entre os métodos por spray destaca-se a aplicação eletrostática dos vernizes em pó. O primeiro sistema emprega um rolo de metal para transferir o verniz de um reservatório à região a ser envernizada, enquanto os sistemas por spray são geralmente mais complexos que o de rolos, empregando sistemas de circulação de alta pressão e válvulas de precisão (12, 27, 76).

PEARSON (76) cita que os vernizes em pó proporcionam o melhor recobrimento da região de soldagem elétrica, embora tenham a desvantagem do alto custo. Para usos gerais, os vernizes organossol ou epóxi aplicados por spray são mais adequados, enquanto em latas para produtos agressivos e bebidas é mais apropriado o uso de organossol aplicado por rolos.

Segundo MANNHEIM & PASSY (53), latas para bebidas (refrigerantes e cerveja) normalmente recebem uma segunda camada de verniz, por spray, após a formação do corpo e aplica-se uma camada adicional de verniz na região de soldagem, também em latas convencionais, de forma a reparar qualquer danificação mecânica causada durante a soldagem e recravação da tampa ou fundo.

5. REFRIGERANTE DE LIMÃO E REQUERIMENTOS DE EMBALAGEM

A "Complementação dos padrões de identidade e qualidade para soda limonada ou refrigerante de limão" da Secretaria de Inspeção de Produto Vegetal do Ministério da Agricultura define este produto como a bebida obtida pela dissolução em água potável de suco de limão e açúcar, obrigatoriamente, saturado de dióxido de carbono, industrialmente puro (15).

Os seguintes critérios de qualidade foram estabelecidos:

- o O refrigerante de limão deverá apresentar as características organolépticas próprias de limão.
- o Deverão ser preservados por meios físicos adequados ou por adição de conservadores químicos autorizados.
- o Não deverá ter suas características organolépticas e composição alteradas pelos materiais dos recipientes, dos utensílios e/ou dos equipamentos utilizados no seu processamento e comercialização.
- o Deverão obedecer às normas microbiológicas estabelecidas pelo Ministério da Agricultura.

Dentre os aditivos incidentais, os limites de tolerância para estanho, ferro e chumbo são os seguintes:

estanho	- máximo	250,00mg/L
ferro	- máximo	15,00mg/L
chumbo ⁽¹⁾	- máximo	0,30mg/L

Tradicionalmente, os refrigerantes vêm sendo acondicionados em garrafas de vidro retornáveis, disponíveis em diversos tamanhos. Esta embalagem tem sido utilizada nos mais diversos países. Nos últimos anos, outras embalagens foram introduzidas como a embalagem plástica, as latas em aço e em alumínio e a garrafa de vidro não retornável (20).

¹/ Esse nível é superior ao estabelecido pela legislação brasileira(0,20mg/L)

A legislação brasileira, através do Decreto nº 12486 de 20 de outubro de 1978, apresenta na NTA61 a especificação para rotulagem do produto, onde deve constar a denominação "refrigerante" seguida do nome do componente que o caracteriza ou o nome já consagrado do produto ou o nome de fantasia (73). Não são estabelecidas diretrizes para o tipo de embalagem; os efeitos de seu desempenho estão incluídos nos padrões de qualidade, conforme descrito anteriormente.

Embora o limite máximo permitido para o ferro em refrigerantes seja 15ppm (p/v) (15), a especificação comercial estipula a concentração de 2ppm aos seis meses de estocagem em condições ambientais. Este é o tempo normalmente requerido para a vida-de-prateleira dos refrigerantes, uma vez que se trata de um produto de circulação rápida.

A importância do controle do teor de ferro nas bebidas carbonatadas deve-se ao fato de serem produtos sensíveis a este metal, ou seja, seu sabor é facilmente alterado por ele, mesmo em baixas concentrações (23, 53, 55, 72). Em função disso existe a necessidade de uma boa proteção da superfície metálica, quando do acondicionamento em latas. MARSAL (55) cita que para isso é feito um envernizamento a rolo no material seguido da aplicação de um verniz vinílico por spray após a fabricação da lata. MANNHEIM & PASSY (53) afirmam ser costumeira a aplicação de verniz por spray no interior da lata de bebida como um segundo recobrimento após a formação do corpo, devido à alta sensibilidade à contaminação metálica.

A porosidade do verniz também é utilizada como parâmetro para a especificação de latas para bebidas carbonatadas. Normalmente realiza-se um acordo mútuo entre o fabricante de latas e o usuário, não existindo padrões gerais a serem seguidos. A "United States Brewers Association" (104) apresenta os requisitos mostrados na Ta-

bela 1 para a porosidade do verniz, segundo o WACO TEST, para latas de cerveja. O "Metal Containers Committee of the Society of Soft Drink Technologists" (67) adota o mesmo teste para a determinação da porosidade do verniz de latas de refrigerante, embora não estabeleça valores para a mesma.

6. CARACTERIZAÇÃO E CONTROLE DE QUALIDADE DE EMBALAGENS METÁLICAS

Muitos autores apresentam os principais métodos utilizados para a caracterização e controle de qualidade de materiais e embalagens metálicas. BRITTON (16), ITRI (34), SOLER *et alii* (94) e LANDEROS (45) citam as determinações do recobrimento de estanho para folha-de-flandres, espessura e dureza da folha, determinação da camada seca e aderência de verniz, além de sua identificação e determinação da porosidade do verniz. Para a determinação da camada de estanho, vários métodos são indicados, como o método de Bendix (16, 34, 49), de Clark (16, 34, 49), o "Referree" (16, 34) e o método coulométrico desenvolvido por KUNZE & WILLEY (16, 34, 45, 49, 94). O método de Clark é o de execução mais simples e o coulométrico, cujo princípio se baseia na determinação da eletricidade requerida para desestancar a amostra, tem aplicação mais ampla e permite a determinação da quantidade de estanho na forma livre e de liga $FeSn_2$.

A determinação do cromo em folha cromada tem sido realizada segundo o método colorimétrico, baseado na formação de complexo de cromo com solução de difenilcarbazida, conforme indica SOLER *et alii* (94) e pelo método coulométrico para cromo metálico, descrito por MILANESE (68) & SOLER (94). Ambos os métodos apresentam resultados satisfatórios, sendo que a determinação de cromo metálico por coulometria tem execução mais rápida.

SOLER *et alii* (94) & BRITTON (16) apresentam os métodos quí-

TABELA 1 - Requisitos de porosidade de verniz⁽¹⁾ pelo WACO TEST para latas de cerveja (104).

MATERIAL	NÚMERO DE LATAS (%)	POROSIDADE (mA/lata)	
Folha-de-flandres	100	Média	≤ 10mA
	75	Valor individual	≤ 10mA
	98	Valor individual	≤ 25mA
Folha cromada com tampa de alumínio	100	Média	≤ 3mA
	75	Valor individual	≤ 3mA
	90	Valor individual	≤ 4mA

(1) Para amostragem de 200 latas em um lote.

micos e eletroquímicos para a determinação da porosidade de verniz. O método químico permite a visualização dos poros por meio da sua coloração. Embora não forneça um resultado numérico, além da contagem do número de poros ou descontinuidades, tem a vantagem de localizar o ponto onde existe a falha. Entre eles estão os métodos utilizando o sulfato de cobre, solução ácida de estanho e dióxido de enxofre. Já o método eletroquímico permite a determinação de uma forma mais real, sendo útil nos testes de avaliação produto/embalagem. Neste ensaio, a amostra, colocada como anodo em uma solução eletrolítica é submetida a uma determinada diferença de potencial, e a corrente que flui entre um contra eletrodo e as descontinuidades do verniz no material envernizado é determinada.

Uma forma comercial de instrumento para este teste é o Waco Enamel Rater Test fabricado pela Wilkens + Anderson Co, e utilizado principalmente para avaliação da porosidade em latas para bebidas carbonatadas.

A espectrofotometria de infravermelho é amplamente utilizada na identificação de vernizes, conforme MAHADEVIAH *et alii* (52), MARSAL (54, 55), SOLER *et alii* (94), ZELLER & PATTACINI (112) e HASLAM *et alii* (37) que apresentam espectros de infravermelho de vernizes e materiais plásticos.

TSURUMARU *et alii* (102) desenvolveram um método para a determinação da porosidade ao aço-base denominado IEV - Iron Evaluation Value. Baseia-se na polarização potencioestática anódica da amostra em uma solução-tampão de carbonato. A quantidade de exposição do ferro é estimada pelo valor da corrente e a localização da área exposta é visualmente detectada. O método pode ser aplicado em amostras com e sem envernizamento. Na mesma publicação foi feita a comparação do desempenho de folha-de-flandres para produtos corrosivos preferencialmente ao ferro, usando o método do IEV e os testes

de estocagem, e foram encontradas boas correlações.

MILANESE *et alii* (69) relatam resultados obtidos na aplicação do método IEV para uma variedade de folhas-de-flandres não envernizadas. Concluem que o método pode ser usado na avaliação preliminar do desempenho destas folhas-de-flandres, uma vez que os valores de IEV estão em concordância com a resistência à corrosão deste material.

7. AVALIAÇÃO SENSORIAL

As propriedades sensoriais têm por si mesmas um papel importante na aceitação dos alimentos, pois sua aparência, sabor e textura se deterioram durante a estocagem, exceção feita aos vinhos e alguns tipos de queijos (42).

Os atributos sensoriais de alimentos e bebidas são comumente classificados como aparência, textura, sabor e odor. Estes atributos naturalmente se sobrepõem, e em alguns tipos de produtos podem ser distinguidos mais facilmente que em outros. TUORILA (103) determinou a importância relativa da cor, sabor e doçura na qualidade geral de refrigerantes, utilizando dezesseis amostras de refrigerantes nas quais variou sistematicamente a aparência (com e sem cor), o sabor de fruta (com e sem flavorizante) e a doçura (5 e 9% de sacarose). Segundo ele, a análise dos fatores que influenciam a qualidade geral revela a significância do sabor e doçura para respostas hedônicas de amostras de refrigerantes.

LYON (48) utilizou a técnica de perfil de sabor para a caracterização de sabor e odor de refrigerantes enlatados produzidos por diversos fabricantes, e para a verificação da influência da temperatura de estocagem nos mesmos. Pelos resultados verificou-se que a técnica é reprodutível e que as diferenças entre amostras são facil

mente verificadas. Quanto à influência da temperatura, os perfis de sabor mostraram que ocorrem alterações dramáticas nas bebidas estocadas a 30°C, quando comparadas com a mesma bebida estocada a 20 ou 10°C. Não foram encontradas diferenças significativas no sabor do refrigerante estocado a 20°C, quando comparado com o mesmo produto estocado a 10°C.

TAYLOR & LYON (98) realizaram uma série de testes para melhorar e desenvolver as técnicas de avaliação sensorial de perfil de sabor para bebidas. No primeiro teste, o conteúdo de açúcar de um refrigerante à base de cola foi ajustado para alterar a doçura. Os resultados mostraram que esta modificação no intervalo de 11,2% a 6,9% não altera significativamente o sabor do produto. O segundo teste investigou o efeito da temperatura e carbonatação nos diferentes atributos de uma bebida à base de cola. Os resultados mostraram que a carbonatação altera a percepção da efervescência mas não influencia nos outros atributos de sabor. A temperatura influencia na intensidade de alguns atributos como efervescente, picante e aguado, mas não se pode dizer que a temperatura de 20°C seja melhor ou pior que 10°C. Também neste teste concluiu-se que a melhor forma de apresentar o refrigerante é imediatamente após a abertura da embalagem. O terceiro teste, realizado com colas e refrigerantes de limão acondicionados em latas e garradas de vidro verificou (i) que a dureza da água não provoca diferenças significativas no sabor da bebida, embora uma formulação com água de menor dureza tenha se apresentado mais amarga; (ii) que não houve diferença significativa no sabor do mesmo produto quando acondicionado em latas ou garrafas, tanto para a cola como para o refrigerante de limão; (iii) a estocagem das bebidas pelo período de seis meses mostrou não haver diferenças significativas entre as diversas amostras para o mesmo tipo de refrigerante cola ou refrigerante de limão após este período. Já o tempo de estocagem de seis meses provocou muitas altera-

ções nas bebidas, quando comparadas com as amostras no tempo inicial. O último teste investigou a aplicabilidade dos métodos de análise de perfil de sabor para a caracterização de sucos de frutas. O método mostrou resultados promissores em avaliação de sucos puros ou mistura deles em testes preliminares feitos com laranja, pomelo e abacaxi.

TAYLOR (99) revisou aspectos da metodologia apresentada por LYON (48) e TAYLOR & LYON (98) para a caracterização de bebidas carbonatadas pela análise de perfil de sabor. Pela realização de testes alterando o conteúdo de açúcar em refrigerante cola e de limão, verificou que o açúcar tem um efeito significativo nos outros atributos da bebida. Verificou ainda a aplicabilidade desta metodologia na avaliação de amostras comerciais de refrigerantes.

TAYLOR (100) realizou testes aplicando o método de análise de perfil de sabor para a caracterização de amostras comerciais de refrigerante de limão, cola e "black currant" e verificou como o método pode ser usado para diferenciar entre marcas. Este trabalho também verificou a aplicação do método de análise estatística de componentes principais para resumir os resultados da avaliação sensorial.

MCBRIDE & RICHARDSON (64) realizaram um experimento onde avaliaram a influência do tempo de estocagem nas qualidades sensoriais de seis refrigerantes comerciais acondicionados em garrafas de vidro e latas de alumínio, estocadas a 0,6°C e à temperatura ambiente, pelo período de dois anos. As bebidas avaliadas constaram de cola, cola de baixa caloria, dois tipos de refrigerante de limão, refrigerante de limão de baixa caloria e refrigerante de laranja. Concluíram que embora ocorram alterações evidentes nas bebidas durante a estocagem, sendo estas mais acentuadas à temperatura ambiente que a 0,6°C, todas as bebidas permaneceram satisfatórias até o término do teste.

STONE *et alii* (95, 96) introduziram um novo tipo de análise quantitativa para a análise descritiva chamada análise descritiva quantitativa (QDA). Apresentam a descrição deste tipo de análise e sua aplicação, considerando esta técnica como uma parte do processo de evolução em avaliação sensorial.

STONE & SIDEL (97) apresentam os critérios a serem seguidos na aplicação da análise descritiva quantitativa, como o número de provadores na equipe e sua qualificação, entre outros, e a possibilidade de aplicação da QDA na otimização da aceitação de um produto.

GILLETTE (32) refere-se à análise descritiva como um método de avaliação sensorial que identifica, descreve e quantifica os atributos sensoriais de um produto. Segundo ele, a análise descritiva é uma ferramenta valiosa para a obtenção de informação sobre a aparência, aroma, sabor e/ou textura do produto alimentício, e é usada efetivamente para desenvolvimento de processo e de produto, estudos de vida-de-prateleira, melhoramento de produto, garantia e controle de qualidade e correlações sensoriais na indústria de alimentos e aromatizantes.

A "Sensory Evaluation Division" do Institute of Food Technologists (41) apresenta os métodos e aplicações de avaliação sensorial de produtos alimentícios, onde são incluídas informações como número de amostras por teste e forma para análise dos resultados para os diversos métodos analíticos.

SHIROSE & MORI (90) apresentam os procedimentos gráfico e tabular para a seleção sequencial de provadores pelo teste triangular e ilustram o procedimento com um exemplo de avaliação da sensibilidade ao gosto doce.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

1. MATERIAIS

1.1. EMBALAGENS

Foram estudadas as seguintes latas, codificadas como segue:

- A. Lata em folha-de-flandres produzida pelo processo convencional pelo fabricante de latas 1.
- B. Lata em folha cromada produzida pelo sistema "Conoweld" pelo fabricante de latas 1.
- C. Lata em folha-de-flandres produzida pelo processo convencional pelo fabricante de latas 2.
- D. Lata em folha-de-flandres produzida pelo sistema "Soudronic-Superwima" pelo fabricante de latas 2.

As latas foram fornecidas pelos fabricantes na forma de tampa e corpo, sendo que o fundo foi aplicado quando do acondicionamento da bebida. O material das tampas era alumínio e dos fundos folha cromada.

Os fundos foram codificados como 1 (fornecido pelo fabricante de latas 1 para fechamento das latas A e B) e 2 (fornecido pelo fabricante de latas 2 para fechamento das latas C e D).

A garrafa de vidro codificada como G foi utilizada como controle para algumas determinações.

A especificação das latas foi a do produto comercial, isto

é, não houve alteração na sua fabricação em função do estudo, exceção feita à litografia (impressão externa) que não foi utilizada.

1.2. PRODUTO

O produto utilizado no estudo foi um refrigerante de limão denominado "soda" e sua fabricação e acondicionamento foram feitos em linha de produção industrial para reproduzir as condições de operação da planta.

1.3. CONDIÇÕES E PERÍODO DE ESTOCAGEM

O estudo de vida-de-prateleira foi realizado pelo período de seis meses, que corresponde ao período de tempo em que o refrigerante normalmente permanece em circulação desde a produção até o consumo, sendo que a estocagem das latas foi feita em duas condições de temperatura:

- 23°C - Correspondente à temperatura ambiente (44).

Nessa temperatura foi feito o estudo completo constante das análises descritas na metodologia do estudo de vida-de-prateleira.

- 35°C - Temperatura para teste acelerado (44).

Foi utilizada para verificação de alterações sensoriais e as causadas pelo processo de corrosão, como alterações da cor, migração de ferro e avaliação visual interna da embalagem.

2. MÉTODOS

2.1. CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS

Os diversos tipos de latas foram caracterizados quanto à espessura, dureza, dimensões, revestimento metálico e orgânico, realizando-

do-se cinco determinações para cada tipo de amostra. Para a rugosidade utilizou-se 20 determinações em função da possível variação entre as regiões analisadas.

● *Determinação da camada de estanho em folha-de-flandres (9, 94)*

A quantidade de estanho depositada sobre a folha metálica foi determinada segundo a norma ABNT 8481 (1984), cuja metodologia consiste em se determinar a quantidade de eletricidade requerida para desestancar a amostra.

Utilizou-se um conjunto AMEL - Apparechiature de Misura Elettroniche, composto por um potenciostato/galvanostato modelo 551, uma interface modelo 560/A, um eletrômetro 631 e um registrador modelo 863.

Condições de análise:

- . Densidade de corrente aplicada: $5\text{mA}/\text{cm}^2$
- . Área de amostra: $20,0\text{cm}^2$
- . Eletrólito: ácido clorídrico p.a. 1 N
- . Eletrodo de referência: calomelano saturado
- . Contra eletrodo: eletrodo de platina

● *Determinação da camada de cromo em folha cromada (68, 94)*

A determinação do revestimento da folha cromada foi feita pela determinação quantitativa do cromo metálico e de óxidos de cromo, conforme a metodologia descrita por SOLER *et alii* (94).

O cromo metálico foi determinado pelo método coulométrico.

Condições de análise:

- . Densidade de corrente aplicada: $0,6\text{mA}/\text{cm}^2$
- . Área de amostra: $20,0\text{cm}^2$
- . Eletrólito: fosfato monobásico de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) p.a. 10% a pH 7
- . Eletrodo de referência: calomelano saturado

- . Contra eletrodo: eletrodo de platina
- . Equipamento: mesmo que o descrito para a determinação da camada de estanho.

O cromo óxido foi determinado colorimetricamente na forma de complexo com difenilcarbazida, após extração com solução de hidróxido de sódio p.a. 1N.

Condições de análise:

- . Área de amostra de 4 pol² (25,81cm²)
- . Equipamento: espectrofotômetro UV/VIS Perkin-Elmer Lambda 3B operando no comprimento de onda de 560nm

● *Camada de passivação em folha-de-flandres (94)*

O cromo metálico e óxidos de cromo presentes na folha-de-flandres foram determinados colorimetricamente na forma de complexo com difenilcarbazida após extração em solução de hidróxido e fosfato de sódio p.a.

Condições de análise:

- . Área de amostra de 4 pol²
- . Equipamento: espectrofotômetro UV/VIS Perkin-Elmer Lambda 3B, operando no comprimento de onda de 560nm

● *Espessura da folha metálica (94)*

Foi determinada pela leitura direta em micrômetro de ponta esférica Starret com precisão de 0,001mm.

● *Dureza superficial da folha de aço (8, 28, 94)*

Foi determinada conforme norma ABNT NBR 7407 (1982), utilizando-se um durômetro para ensaio superficial Rockwell marca Micro-test.

O verniz aplicado às amostras foi previamente retirado por meio de solvente para a realização do ensaio.

● *Camada seca do verniz (94)*

Trata-se da quantificação por gravimetria do peso da película seca de verniz em uma determinada área.

Devido à existência de uma camada adicional de verniz aplicada na região de soldagem da lata, foram feitas as determinações da camada seca de verniz na região do corpo e da soldagem lateral. No primeiro caso, as amostras foram cortadas em serra desenhada para fornecer uma área de 4 pol^2 , enquanto para a região de soldagem, as amostras foram cortadas manualmente nas dimensões $(0,8 \times 10,0) \text{ cm}$. Na determinação da camada seca nas tampas, cujo material era alumínio, o cálculo da área foi feito usando-se a densidade deste metal.

A pesagem das amostras foi feita em balança analítica Mettler com precisão de 10^{-4} g .

● *Porosidade do verniz (94, 108)*

Foi determinada utilizando-se um equipamento WACO Enamel Rater Test, ao qual foi adaptado um multímetro digital Hewlett Packard modelo 3465A para leituras de corrente da ordem de 10^{-5} A . O método consiste na determinação da corrente que flui entre um contra eletrodo de aço inox e a amostra através das discontinuidades da camada de verniz, ao se aplicar uma voltagem fixa (6,2V). Utilizou-se como eletrólito sulfato de sódio p.a. a 8% adicionado de 0,1% de tensoativo dodecilhidrogeniosulfato sal sódico ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$).

Os pontos onde ocorreu porosidade foram identificados pela inversão da polaridade da amostra através de um dispositivo existente no equipamento.

Foram analisadas 50 amostras de cada tipo de lata, formadas pelo conjunto tampa e corpo e 30 amostras de cada um dos fundos 1 e 2.

● *Aderência do verniz (94)*

Foi determinada pelo método da fita adesiva.

● *Identificação do verniz (94)*

Os vernizes do corpo, tampa, fundo e região de soldagem das latas foram identificados por espectrofotometria de infravermelho em equipamento Perkin-Elmer model 467, que percorre a variação espectral de 4000 a 250cm^{-1} .

As películas utilizadas no ensaio foram extraídas da base metálica em ácido clorídrico concentrado, seguidas de lavagem em água e montagem em unidades de cartão para análise.

Como se verificou a existência de envernizamento em camada dupla, as amostras em cujo espectro foi identificada a presença de resina epóxi ou epóxi-fenólica foram também submetidas à extração da película de verniz da base metálica em ácido sulfúrico concentrado. Esse ácido tem a propriedade de dissolver o verniz epóxi e epóxi-fenólico, de forma que se obtenha na película somente o verniz da segunda camada. Dessa forma foi possível identificar os dois componentes do envernizamento da lata, que foi feito por meio da comparação com espectros de infravermelho conhecidos.

Os resultados foram confirmados por testes de solubilidade dos vernizes em solventes e em reações específicas das resinas básicas.

● *Avaliação do ferro exposto (IEV) em folha-de-flandres e folha cromada (94, 102)*

Consiste na medida potencioestática da corrente de dissolução anódica do ferro exposto na folha metálica em uma solução-tampão de carbonato de sódio p.a.. A quantidade de ferro exposto é proporcional ao valor de corrente.

Utilizou-se um conjunto AMEL - Apparecchiature de Misura Elettroniche composto por um potenciostato/galvanostato modelo 551, uma interface modelo 560 e um registrador (corrente, tempo) modelo 863.

O método citado foi desenvolvido para a determinação do IEV em folha-de-flandres. Pelo fato de não existir metodologia desenvolvida para folha cromada, foi feito um estudo para determinar qual a voltagem a ser aplicada no ensaio para essa folha. Para isso, foram realizadas curvas de polarização anódica (método potenciodinâmico) na folha cromada sem verniz e no aço-base em solução de tampão carbonato da mesma forma que a descrita por TSURUMARU (102). A Figura 3 apresenta essas curvas para uma variação de potencial de -1000 a +1000 mV sobre o potencial inicial. Verificou-se que no intervalo de potencial aplicado de -200 a +550 mV versus o eletrodo de calomelano saturado (ECS), a folha cromada é passiva (corrente nula), enquanto o aço-base é ativo (densidade de corrente de aproximadamente $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Vários potenciais nesse intervalo foram examinados pela polarização potencioestática para avaliar a exposição do ferro e encontrou-se o potencial de 550 mV como o mais adequado. Assim, a determinação do IEV em folha cromada foi realizada aplicando-se esse potencial (\times ECS) à amostra.

Condições de análise:

A célula e eletrodos utilizados são os descritos para o método de IEV em folha-de-flandres por SOLER *et alii* (94).

- . Eletrólito: solução-tampão de carbonato/bicarbonato de sódio p.a. 0,2M a pH 10 adicionado de 0,005 M de cloreto de sódio p.a.
- . Voltagem aplicada: 1,20 V para folha-de-flandres
0,55 V para folha cromada
- . Contra eletrodo: platina
- . Tempo de polarização até a leitura: 3 minutos

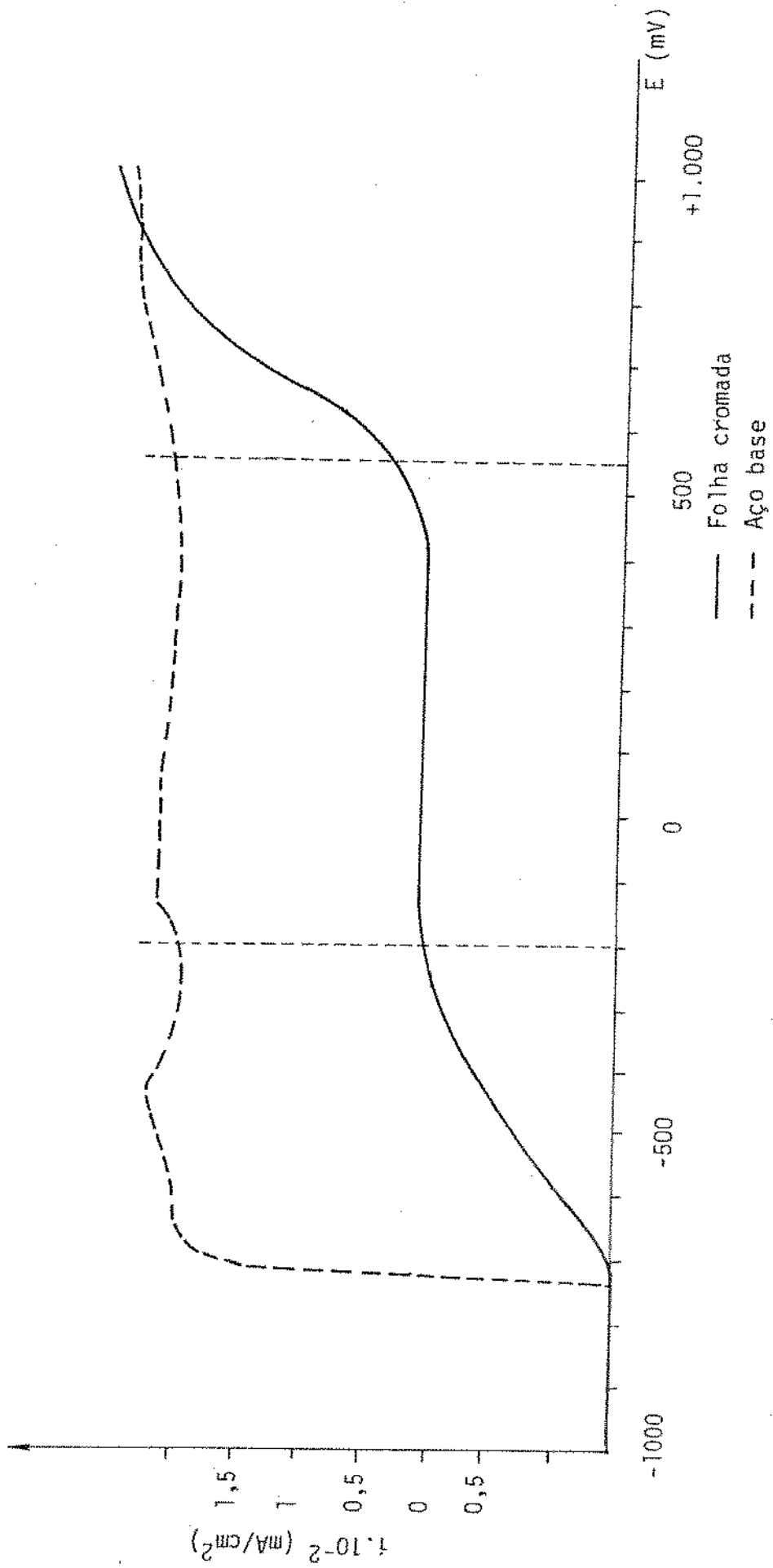


FIGURA 3 - Curvas de polarização de folha cromada e aço base em solução tampão a pH 10.

• *Determinação de solventes residuais (35)*

A identificação e quantificação dos resíduos de solvente presente nas embalagens foram realizadas utilizando-se a metodologia descrita por GUEDES *et alii* modificada (35), em cromatôgrafo a gás modelo 37370 da Instrumentos Científicos C.G. Ltda acoplado com processador integrador C.G. modelo C.G.200.

Os solventes pesquisados foram os mais comumente utilizados: a acetona, metil etil cetona, tolueno, n-butanol, isobutanol e heptana, de acordo com sua probabilidade de uso em vernizes aplicados em latas, segundo VILLARREAL *et alii* (106).

Foram analisadas separadamente amostras do corpo, fundo e região de soldagem das latas A, B, C e D.

O método utilizado consiste na liberação dos compostos voláteis residuais de cada amostra por meio de seu aquecimento a 120°C durante 90 minutos em frascos de vidro de 130ml fechados hermeticamente sob vácuo na condição ambiente (aproximadamente 8 polegadas). Segue-se à volatilização dos solventes a análise cromatográfica de uma alíquota do espaço-livre dos frascos em cromatôgrafo a gás com detector de ionização de chama, operando nas seguintes condições:

. Coluna: 10% Carbowax 20M sobre chromossorb W (3m x 1/8")

. Temperatura coluna: 80°C

detector: 250°C

vaporizador: 150°C

. Fluxo de gás de arraste: argônio: 20ml/min

do detector: hidrogênio: 20ml/min

oxigênio: 40ml/min

. Atenuação utilizada: 100

. Volume do espaço-livre injetado: 0,5ml

Os resultados foram confirmados utilizando-se coluna SE-30

20% sobre Anakron ABS (6 pés x 1/8") com o cromatógrafo operando nas mesmas condições citadas.

O padrão para identificação dos tempos de retenção e obtenção da curva de calibração para quantificação dos solventes foi preparado adicionando-se a um frasco de vidro hermeticamente fechado 1ml de cada solvente em estudo, o qual foi submetido ao mesmo tratamento dado às amostras para volatização dos solventes.

● Exame de recravação (94)

A recravação foi avaliada por meio de exame visual em um projetor de recravação Wilkens-Anderson Co modelo 4B após corte das amostras em serra para seção transversal de recravação Wilkens Anderson Co. Tomaram-se três amostras ao longo do comprimento da circunferência da lata, separadas por 120°, sendo que nenhum ponto coincidiu com a junção da recravação com a agrafagem. A posição de análise I é aquela separada por 180° da agrafagem; as posições II e III separam-se de 120° e 240° da posição I, respectivamente, na direção do comprimento da circunferência no sentido horário.

● Dimensões (67)

Foi feita por medida direta usando paquímetro Mitutoyo com precisão de 0,05mm.

A Figura 4 mostra a forma das latas estudadas e as dimensões tomadas (altura e diâmetro interno).

● Peso

Foi determinado por pesagem em balança semi-analítica Metler com precisão de 10^{-2} g.

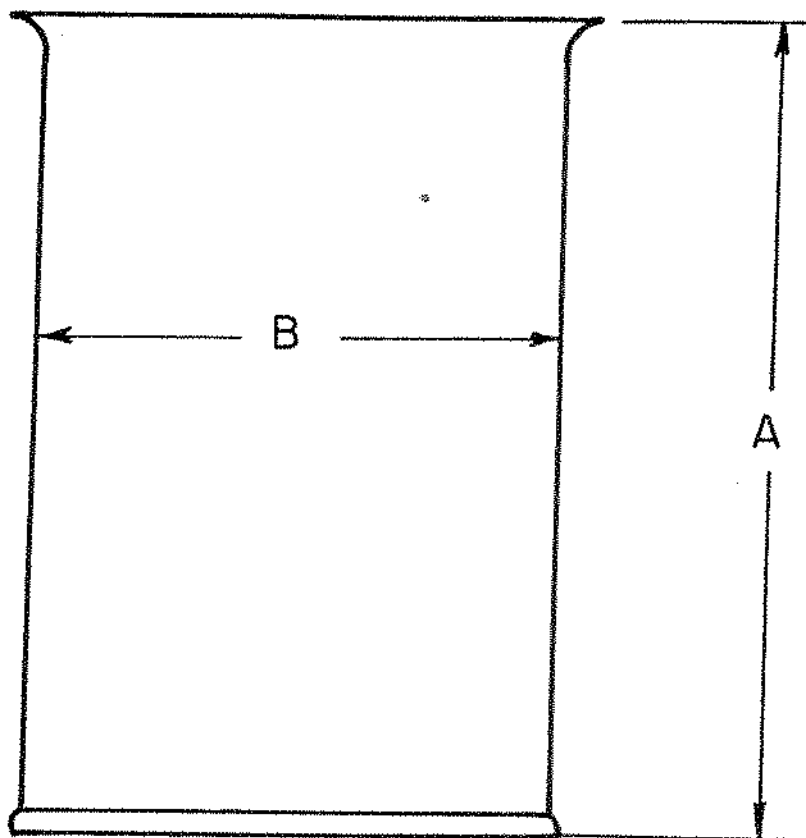


FIGURA 4 - Diagrama esquemático da lata de refrigerante de limão.

● *Rugosidade do material metálico (6)*

Foi determinada em rugosímetro Hommel Tester T6D pela medida de Ra na direção transversal à de laminação da folha metálica com um comprimento de amostragem de 4,8mm, após a retirada do revestimento orgânico.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO REFRIGERANTE

O refrigerante foi caracterizado quanto às análises químicas, composição de aminoácidos e agressividade relativa ao material por medidas eletroquímicas.

● *pH (40)*

O pH foi determinado por medida eletrométrica direta em pHmetro digital Orion Research modelo 701 após a descarbonatação do refrigerante em banho de ultrasson durante 10 minutos. Foram realizadas determinações em 5 amostras.

● *Acidez (40)*

Foi realizada por titulação colorimétrica de 10,0ml de amostra com hidróxido de sódio p.a. na concentração de 0,1N, usando-se fenolftaleína a 1% como indicador. Determinação feita em 5 amostras.

● *Sólidos Solúveis (40)*

A determinação dos sólidos solúveis foi feita por leitura direta da amostra degaseificada de 5 latas em refratômetro Hergestell e feita a correção de temperatura para 20°C

● *Glicídios redutores e totais (40)*

A concentração de açúcares redutores e não redutores foi determinada pelo método de redução de solução de cobre, utilizando-se os reagentes de Fehling. Foram feitas determinações em 2 amostras.

● *Densidade (40)*

A densidade do refrigerante foi determinada com auxílio de um picnômetro em balança analítica Metler com precisão de 10^{-4} g. Foram feitas determinações em 5 amostras.

● *Determinação de dióxido de enxofre (40)*

O conteúdo de SO_2 no refrigerante foi determinado pelo método de evolução do gás, absorção em água oxigenada e titulação com hidróxido de sódio usando-se duas amostras de 700mL de refrigerante.

● *Determinação da composição em aminoácidos*

Foi realizada em analisador de aminoácidos Technicon TSM. As amostras foram concentradas 5:1 e feita injeção de 50 μ l no analisador. Foi feita uma determinação nos refrigerantes da lata e da garrafa.

● *Medidas eletroquímicas para comparação da agressividade do refrigerante (53, 60, 61, 62)*

Utilizou-se a técnica de medida da resistência à polarização (RP) para caracterizar o refrigerante quanto à agressividade ao material, em comparação com a mesma medida em outras duas marcas comerciais de refrigerante de limão, denominadas X e Y, e com solução de ácido cítrico a pH 4 da seguinte formulação.

- . ácido cítrico p.a - 1,0%
- . cloreto de sódio p.a - 1,3%
- . sorbato de potássio p.a - 0,1%

Ajuste do pH 4 com hidróxido de sódio 10M.

As medidas de RP foram realizadas em amostras das latas A, B, C e D após a retirada do verniz em ácido nítrico fumegante (p.a), de forma que a superfície metálica não sofresse alteração. As amostras foram colocadas em células, conforme a descrita por

MASSINI (60), que reproduz as condições de hermeticidade e elevada proporção entre a superfície metálica e volume de eletrólito que se encontra internamente à lata. Duas amostras do mesmo tipo de lata foram colocadas em cada célula, deixando uma área exposta de 18cm² por amostra, e as células foram termostatizadas a 35°C. Neste sistema, uma amostra funciona como eletrodo de referência e o contra eletrodo é um eletrodo de platina. As determinações de RP foram feitas a intervalos de 24 horas até a estabilização da medida.

2.3. ESTUDO DE VIDA-DE-PRATELEIRA

As amostras foram estocadas em câmaras com temperatura controlada de 23°C e 35°C, e analisadas periodicamente a intervalos de tempo de 30 e 15 dias, respectivamente, pelo período de seis meses.

Para cada análise e cada tipo de lata foram utilizadas 5 amostras diferentes para estocagem a 23°C e 3 amostras para estocagem a 35°C.

2.3.1. NAS EMBALAGENS

● Avaliação visual interna das latas (49)

Foi utilizada uma classificação de qualidade quanto à aparência e intensidade de corrosão, como segue:

- GRAU 1 - Latas em perfeito estado, sem qualquer ponto de corrosão.
- GRAU 2 - presença de pontos de corrosão em uma área correspondendo a aproximadamente 1% ou menor da área avaliada.
- GRAU 3 - presença de pontos de corrosão e/ou corrosão sob verniz em área correspondente a 1 a 5% do total avaliado.
- GRAU 4 - presença de pontos de corrosão e/ou corrosão sob o verniz em área maior que 5% e menor que 10% da total avaliada.

GRAU 5 - presença de pontos de corrosão e/ou corrosão sob o verniz em área maior que 10% da total avaliada.

A avaliação das latas foi feita separadamente para as diversas partes da lata, ou seja, tampa, fundo, corpo e região de soldagem (ou agrafagem).

• *Medidas eletroquímicas* (53, 60, 61, 62)

Foram aplicadas as técnicas de resistência à polarização (RP) e curva de Tafel anódica e catódica em corrente contínua.

A medida de RP foi realizada cada 30 dias para amostras do corpo e da região de soldagem das latas. Duas amostras de cada tipo e parte da lata (corpo ou região de soldagem) foram colocadas em cada célula, conforme a descrita no item 2.2., totalizando 8 células. As amostras foram termostatizadas a 35°C e assim mantidas pelo período de seis meses.

As amostras para avaliação da RP na região de soldagem foram obtidas realizando-se um envernizamento adicional na região lateral à de soldagem, provendo assim uma proteção a essa parte da amostra. Utilizou-se um verniz organossol para esse fim e, após sua aplicação, as amostras foram submetidas à secagem em condições ambientais pelo período de 48 horas.

As condições de análise são as que seguem:

- **eletrólito:** soda limonada correspondente à mesma produção daquela em estudo e que havia sido embalada em garrafa de vidro.
O gás carbônico foi eliminado em banho de ultrassom durante 10 minutos antes do enchimento da célula.
- **eletrodo de trabalho:** amostra do material em estudo de área de 18cm².
- **eletrodo de referência:** amostra do material em estudo de área de 18cm², correspondente à segunda amostra de uma mesma célula.

- . contra eletrodo: eletrodo de platina
- . voltagem aplicada: variação de $-2a + 2mV$ no potencial de corrosão entre as amostras
- . equipamento: conjunto AMEL - Apparecchiature de Misura Elettroniche, composto pelos seguintes modelos:
 - . potenciostato/galvanostato - 551
 - . gerador de função - 567
 - . interface - 560/a
 - . registrador potencial/corrente - 863

Foram calculadas as correntes de corrosão pela medida de RP, aplicando-se a equação de Stern & Geary, como segue:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{RP}$$

onde: b_a e b_c são os coeficientes angulares das retas de Tafel anódica e catódica, respectivamente.

Nestes cálculos foram utilizados os valores teóricos de b_a e b_c , quais sejam, $60mV/ciclo \log$ e $120mV/ciclo \log$, respectivamente.

No final do período de estocagem foram realizadas curvas de polarização potencioestática catódica e anódica, em coordenadas semi-logarítmicas, pela variação de -100 a $+100mV$ no potencial de corrosão das amostras.

A corrente de corrosão foi obtida pela extrapolação da linha de Tafel catódica.

Foi calculada a concentração de ferro no refrigerante utilizado como eletrólito em cada célula, pelo mesmo método descrito para esta determinação, nas diversas épocas de estocagem da bebida.

2.3.2. NO PRODUTO

• Determinação da concentração de ferro (77, 80)

O conteúdo de ferro no refrigerante foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento Perkin Elmer 5.000 dotado de sistema de duplo feixe e em determinação por chama ar/acetileno.

As condições de análise são as que seguem:

- . Comprimento de onda: 248,3nm
- . Largura da fenda: 0,2nm
- . Corrente da lâmpada: 12mA
- . Tempo de integração: 0,5s - média de sete leituras
- . Estequiometria de chama: oxidante
- . Fluxo de gases: ar --- 18,5L/min
acetileno --- 1,20 L/min

Foram preparadas soluções aquosas das amostras, transferindo-se quantitativamente 20mL de refrigerante degaseificado em banho de ultrassom durante 10 minutos para balão volumétrico de 25mL. Adicionaram-se 2,0mL de ácido nítrico concentrado p.a (a 65%) para acidificação e completou-se o volume com água destilada. Nesta amostra foi feita a determinação da concentração de ferro.

A curva de calibração foi preparada a partir de padrão de titrisol de ferro 1000ppm nas concentrações de 1,0; 2,0 e 3,0 ppm de ferro ou maiores, quando necessário. Fez-se adição de ácido nítrico aos padrões, resultando na mesma concentração utilizada para as amostras (2:25mL) e a adição de sacarose p.a em concentração similar à do refrigerante, tomando-se por base a concentração de açúcares totais de 10%.

O erro do método, em termos de desvio padrão é de 0,0045ppm.

A cada época foram analisadas em duplicata cinco amostras de cada tipo de lata.

● *Determinação da concentração de chumbo (113)*

O conteúdo de Pb no refrigerante foi determinado por voltam_etria anódica reversa em equipamento Environmental Sciences Associates 3010A.

O volume de 0,30mL de amostra foi adicionado a tubos de poli propileno contendo 2,90mL de solução dequelante Metexchange (patente da Environmental Sciences Associates, Inc.), e a determinação do metal foi realizada diretamente nesta mistura.

A calibração do equipamento foi feita utilizando-se uma solução modelo de composição similar à do refrigerante (10% de sólidos e 0,14g ácido cítrico/100mL de refrigerante) em amostras com adição de 0,10, 0,50 e 1,00 ppm de Pb (a partir do padrão de titrisol 1000 ppm Merck) e sem adição de Pb.

As condições de análise foram as seguintes:

. Potencial inicial (V)	-1,025 [±] 0,005
. Potencial final (V)	-0,100 [±] 0,005
. Velocidade de variação do potencial (mV/estágio)..	14,00 [±] 0,05
. Potencial de ponto de integração (V)	-0,510 [±] 0,005
. Potencial de ponto de registro (V)	-0,725 [±] 0,005
. Tempo de análise (min)	1,0
. Expansão de escala	X1

O teor de chumbo foi determinado a zero dia no produto das latas A, B, C e D e garrafa e a intervalos de 60 dias nas latas A e C (solda convencional). Foram feitas determinações em duplicata em três amostras de cada tipo de lata.

O intervalo de variação do método é 0,02 a 1,3ppm (peso/vol-

lume) e a precisão de $\pm 0,02\text{ppm}$ ao nível de concentração de $0,10\text{ppm}$ e Pb (113).

• *Determinação da concentração de estanho* (84, 92)

Foram feitas diversas tentativas para determinar a concentração do estanho no refrigerante, aplicando as técnicas de espectrofotometria de absorção atômica em equipamento VARIAN AA475 com leitura em chama acetileno/óxido nitroso e chama ar/hidrogênio, assim como a espectrofotometria de absorção em forno de grafite (CRA 90-VARIAN). A amostra foi preparada por digestão completa com ácidos sulfúrico e nítrico concentrado (p.a.) e por extração com solução quelante de N-benzoil fenilhidroxilamina em tolueno.

Verificou-se que a concentração de estanho na bebida está abaixo de $2,0\text{ppm}$ e as condições instrumentais não permitiram obtenção de resultados exatos neste nível, razão pela qual esta determinação não foi realizada.

• *Avaliação sensorial* (48, 90, 98, 99, 100)

A avaliação sensorial do refrigerante foi realizada em três etapas. Primeiramente foi feita a seleção da equipe de provadores seguida do seu treinamento com o desenvolvimento de uma lista dos atributos sensoriais e da escala dos atributos percebidos e finalmente a avaliação sensorial do refrigerante durante o período de estocagem.

Todas as provas foram realizadas em cabinas de degustação individuais, munidas de água corrente e iluminação escurecida com luz vermelha. As amostras foram servidas com códigos com números randômicos de três dígitos casualizados em copos de poliestireno na quantidade aproximada de 30mL e à temperatura de $120\text{C} \pm 20\text{C}$, colocados em bandejas brancas. A ordem da apresentação das amostras servidas aos provadores foi feita obedecendo um sorteio casualizado e servindo

uma amostra por vez acompanhada da ficha de avaliação. Foi servida água morna para lavagem.

Não foi feita a eliminação do gás carbônico do refrigerante. As provas eram conduzidas no tempo máximo de 40 minutos para evitar diferenças de carbonatação do refrigerante testado entre os provadores.

• *Seleção da equipe de provadores*

A seleção da equipe de provadores foi feita aplicando-se a análise sequencial pelo teste triangular usando o procedimento tabular. Durante a seleção realizaram-se testes triangulares usando dois refrigerantes de limão de marcas comerciais diferentes, sendo um deles o refrigerante "soda". Como a diferença entre as amostras era muito grande, passou-se a utilizar como uma das amostras a mistura dos dois refrigerantes, em diferentes proporções, até que se obteve determinada dificuldade na diferenciação entre esta e o refrigerante puro ("soda").

As provas foram realizadas diariamente no horário das 14 às 16 horas, sendo feitas duas repetições para cada provador.

A seleção da equipe de 10 provadores foi feita após uma série de 20 testes triangulares (número médio de testes necessários para uma decisão).

• *Treinamento da equipe*

O treinamento da equipe foi feito pelo método da análise descritiva de perfil de sabor, utilizando-se uma ficha com escala linear não estruturada de 2,5 polegadas de comprimento e extremidades fixas, contendo os atributos do refrigerante (Figura 5). Os provadores foram instruídos a fazer um traço transversal sobre a escala, na posição correspondente à intensidade percebida para cada atributo, e esta resposta era convertida em um valor numérico em centímetros.

Primeiramente foi feita uma série de testes, objetivando que a equipe obtivesse um bom conhecimento do sabor do refrigerante a

ANÁLISE SENSORIAL DE REFRIGERANTE DE LIMÃO

Código Proveedor

Série

Código Amostra

Data:

Trace uma linha vertical cortando a linha horizontal no ponto que melhor define a intensidade de cada atributo da amostra.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

AROMA

SABOR

LIMÃO

ÁCIDO

DOCE

AGUADO

METÁLICO

ADSTRINGENTE

AMARGO

SABOR OXIDADO

OUTRO

GOSTO REMANESCENTE

FIGURA 5 - Ficha utilizada na avaliação sensorial do refrigerante de limão.

ser estudado ("soda"). Iniciou-se com uma sessão aberta, onde foram apresentados quatro refrigerantes de limão, de marcas comerciais diferentes, e foram discutidas com os membros da equipe a percepção do aroma e atributos do sabor e suas intensidades. A Figura 6 mostra a descrição inicial dos atributos do refrigerante que foi apresentada aos provadores. Estes fizeram uma seleção dos principais atributos a serem avaliados de acordo com a sua identificação na bebida. O atributo oxidado foi introduzido após a definição de suas características pelo fabricante da bebida.

Análises repetidas dos refrigerantes foram realizadas até que fosse possível a identificação do refrigerante de limão "soda" pelos provadores, o que foi percebido pelas diferenças de intensidade de cada atributo para as várias amostras.

Em seguida realizou-se o treinamento em relação à percepção do sabor metálico conferido pelo ferro ao refrigerante. Para isso, séries de dois tratamentos acompanhados pela amostra-padrão foram fornecidas aos provadores em diferentes sessões. As respostas eram dadas em 2 fichas diferentes. Os 2 tratamentos correspondiam ao refrigerante puro e o refrigerante com concentração de ferro de 5ppm, obtido pela adição desta bebida com alta concentração deste metal ao refrigerante puro. Como amostra-padrão tomou-se o refrigerante acondicionado em garrafas de vidro e estocado em câmara a zero°C.

Quando a equipe demonstrou uma boa percepção à concentração de 5ppm de ferro, passou-se a utilizar como tratamento o refrigerante com 3ppm de ferro.

Os resultados do treinamento foram analisados pelo método de componentes principais, após determinados intervalos de tempo. As Figuras 7 e 8 apresentam diagramas de componentes principais na etapa intermediária e no final do treinamento, respectivamente, quando a equipe foi considerada treinada.

ANÁLISE SENSORIAL - REFRIGERANTE DE LIMÃO

TERMOS UTILIZADOS

• SENSAÇÃO NA LÍNGUA

- CREMOSA: suave, macio
- SECO: provoca ressecamento na boca

• SABOR

- DOCE: um dos sabores básicos, onde a sacarose é um exemplo típico.
- ÁCIDO: um dos sabores básicos, onde o ácido cítrico é um exemplo típico.
- AMARGO: um dos sabores básicos, dos quais a cafeína e quinina são exemplos típicos.
- LIMÃO: sabor natural ou artificial de limão.
- LIMA: sabor natural ou artificial de lima.
- VERDE: reminiscência de fruta não amadurecida.
- PERFUMADO: tendo uma essência perfumada floral.
- REAL: tendo um sabor apurado.
- AGUADO: fraco, sabor diluído.
- METÁLICO: tendo um sabor metálico.

FIGURA 6 - Termos utilizados na descrição inicial do refrigerante de limão

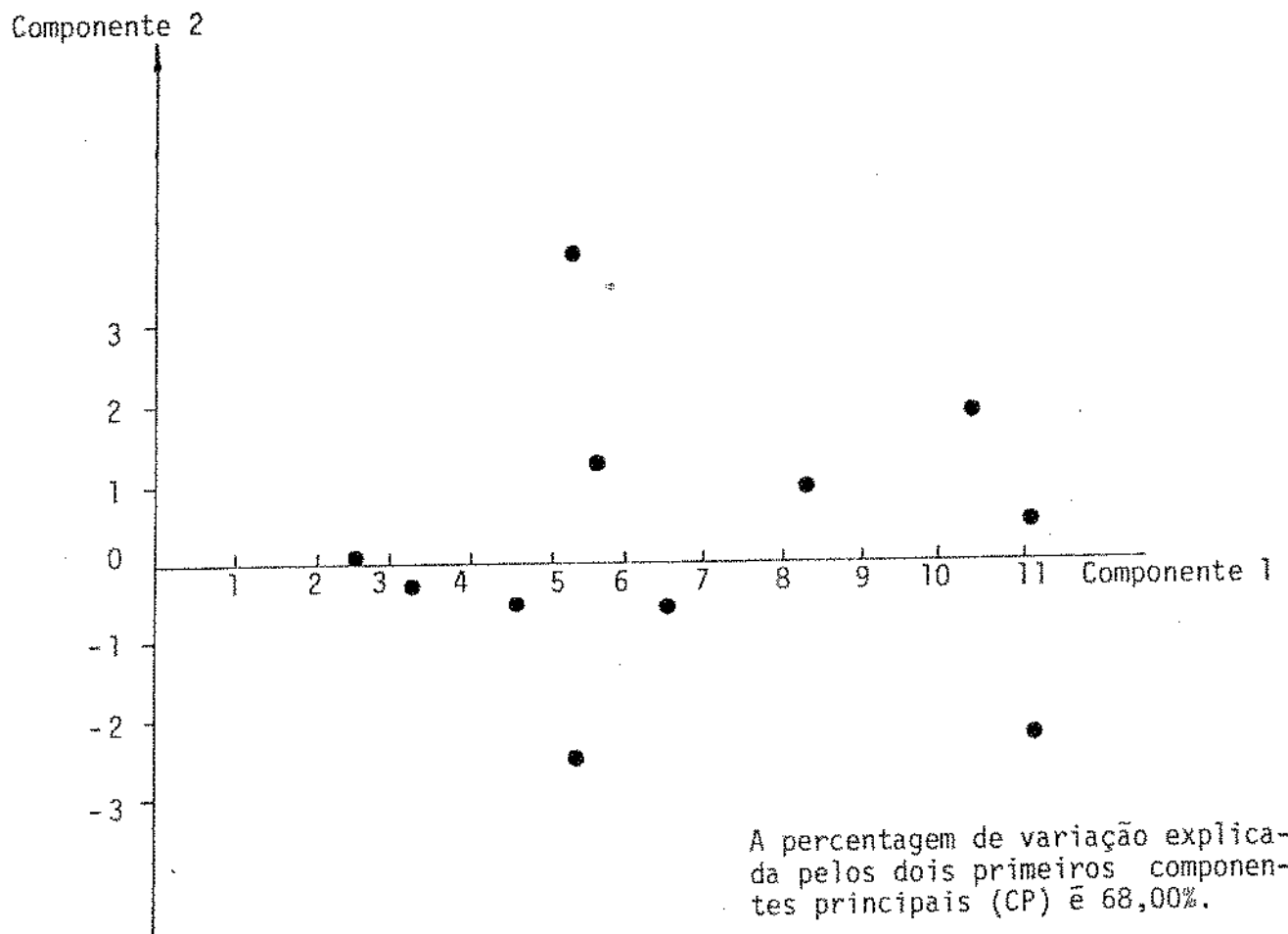


FIGURA 7 - Posições dos doze provadores em relação aos dois primeiros componentes principais em etapa intermediária do treinamento da equipe para avaliação sensorial de refrigerante de limão.

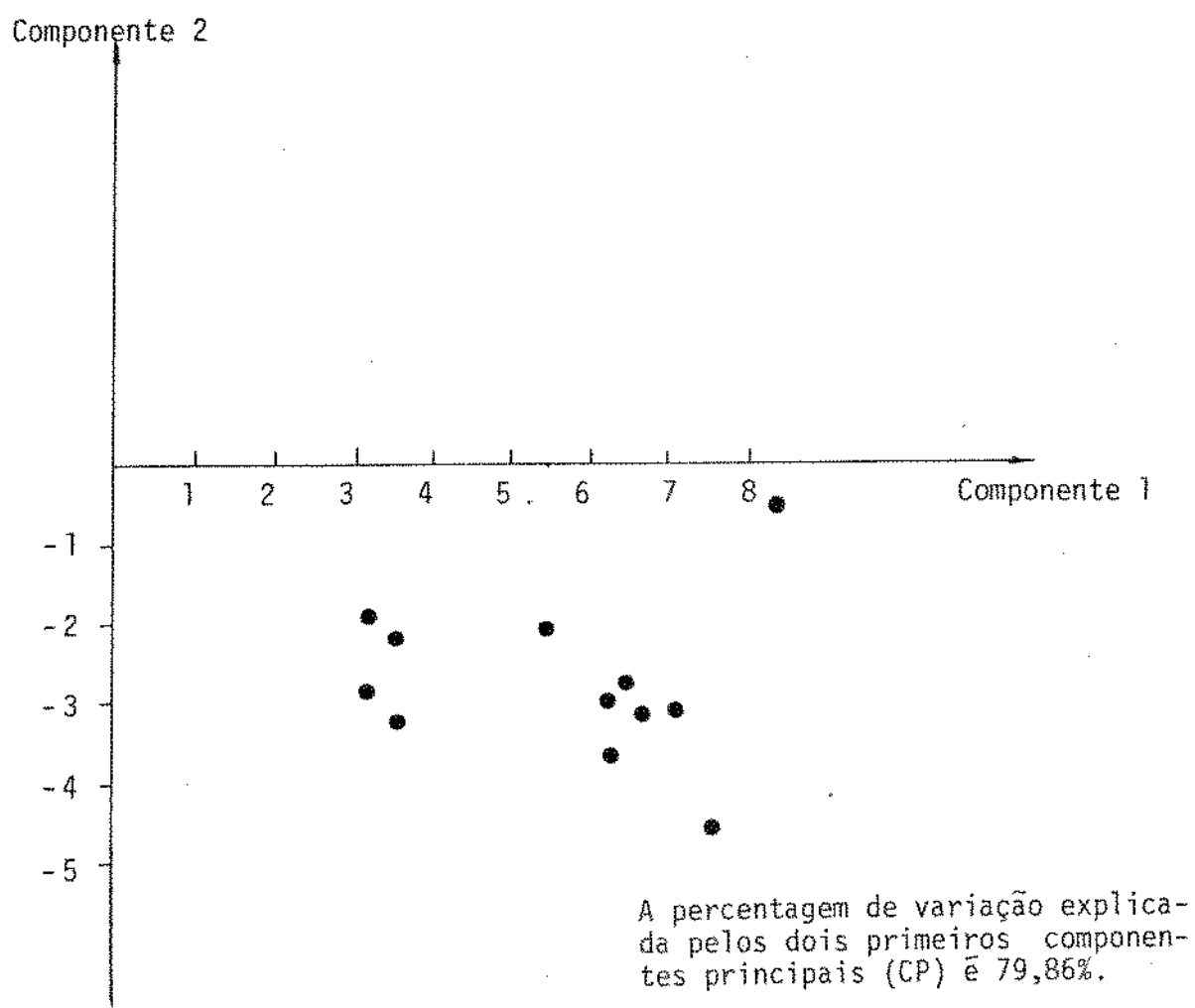


FIGURA 8 - Posições dos doze provadores em relação aos dois primeiros componentes principais na etapa final do treinamento da equipe para avaliação sensorial de refrigerante de limão.

• *Avaliação sensorial do refrigerante de limão "SODA"*

A avaliação sensorial do refrigerante de limão foi conduzida pelo método de análise descritiva de perfil de sabor, utilizando-se a mesma ficha usada no treinamento da equipe (Figura 5),

O refrigerante condicionado em câmara a 23°C foi avaliado mensalmente e o a 35°C a intervalos de tempo de 15 dias, até o período total de 6 meses ou até tornar-se inaceitável pela equipe. Em cada época de análise foram feitas cinco repetições para cada tratamento.

Além dos quatro tipos de latas avaliou-se o refrigerante acondicionado em garrafas de vidro e estocado nas duas condições de temperatura. Assim, os tratamentos eram apresentados em séries de cinco amostras, em uma única sessão de prova correspondentes às latas A, B, C e D e à garrafa G onde eram avaliados individualmente. Para cada tratamento utilizou-se uma ficha para resposta.

A cada prova, uma amostra-padrão era servida como referência. Este padrão correspondia ao mesmo refrigerante, acondicionado em garrafas de vidro e estocado em câmara a zero°C.

Os resultados foram analisados estatisticamente utilizando-se a análise de componentes principais e a análise da variância multivariada complementada com comparações múltiplas das médias a um nível de significância de 5% de probabilidade (78, 79)

• *Determinação da pressão de CO₂ e volume de ar (111)*

A determinação da pressão de CO₂ e o volume de ar contido na embalagem foram realizados em equipamento Zahm & Nagel desenhado para este fim.

As amostras foram resfriadas anteriormente à análise, juntamente com uma amostra suplementar utilizada como referência para medir a temperatura durante o ensaio.

A pressão de CO₂ determinada no manômetro do equipamento foi convertida em volumes de gás carbônico dissolvido por um volume de água pelo uso de tabela de carbonatação do gás carbônico.

● *Determinação da cor* (2, 31)

O refrigerante degaseificado (em banho de ultrassom pelo período de 10 minutos, à temperatura ambiente) foi analisado quanto à cor em um colorímetro Lovibond AOCs Tintometer Model 14A nas faixas vermelha (com escalas de 0 a 20; 0 a 7 e 0 a 1) e amarela (escalas de 0 a 70 e 0 a 9).

Usou-se a altura da coluna de amostra de 133,35mm (5,25pol).

● *Determinação de pH, Bríx e acidez* (40)

Foram realizados conforme descrito na metodologia de caracterização do refrigerante de limão.

2.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA E MICROANÁLISE DE RAIOS-X

Amostras da região de soldagem das latas A, B, C e D aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C foram avaliadas em microscópio eletrônico Stereoscan Cambridge modelo 200 e Microsonda Link Systems 860, após metalização com ouro em unidade SEM Coating PS3 (Cambridge), obtendo-se micrografias e espectros de raio-X superficiais ou pontuais das diferentes amostras. As micrografias foram realizadas em diferentes aumentos, conforme o interesse particular de visualização. Na parte superior de cada foto é mostrado o número de aumentos e a equivalência dimensional.

A microanálise foi realizada sempre na mesma tensão do feixe eletrônico de 25KV, para que fosse possível a comparação entre diferentes espectros.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS UTILIZADAS

As Tabelas 2 a 5 apresentam os resultados da caracterização das embalagens A, B, C e D, respectivamente.

As latas A, C e D, com corpo em folha-de-flandres, apresentam um revestimento nominal de estanho correspondente a $5,6\text{g/m}^2$ ou folha E2,8/2,8. Verifica-se que as latas C e D apresentam valores de estanho total ligeiramente inferiores ao mínimo estabelecido para esta especificação de folha, que é $4,9\text{g/m}^2$ (7, 91). A lata B, com corpo em folha cromada, apresenta revestimento de cromo dentro do mínimo especificado de 60mg/m^2 em cada face (10). O mesmo ocorreu para os fundos das diversas latas, em folha cromada.

A Tabela 6 apresenta os dados fornecidos pelo fabricante para a composição química do aço-base para os quatro tipos de latas e dois fundos, juntamente com a especificação da ASTM - American Society for Testing and Materials para o aço tipo MR, empregado para usos gerais.

Verifica-se que todos os materiais estão dentro dos limites especificados.

A avaliação de envernizamento em todos os casos revela ter sido feita a aplicação de duas camadas de verniz no corpo da lata,

TABELA 2 - Caracterização da lata A.

DETERMINAÇÕES		MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	INTERVALO DE VARIAÇÃO	
PESO ¹ (g)	corpo e tampa	39,15	0,34	38,91	a 39,72
	fundo	11,92	0,02	11,90	a 11,94
ESPESSURA ¹ (mm)	corpo	0,169	0,006	0,165	a 0,175
	tampa	0,350	0,004	0,345	a 0,355
	fundo	0,306	0,004	0,300	a 0,310
DIMENSÕES ¹ (mm)	altura	122,47	0,18	122,20	a 122,65
	diâmetro interno	65,36	0,18	65,20	a 65,60
RUGOSIDADE Ra ³ (µm)	corpo	0,28	0,03	0,23	a 0,33
	fundo	0,37	0,04	0,32	a 0,47
EXAME DE REGRAVAÇÃO ² (% de sobreposição)	tampa	Posição I - 78	-	75	a 80
		Posição II - 63	-	60	a 65
		Posição III - 78	-	70	a 90
	fundo	Posição I - 58	-	55	a 60
		Posição II - 52	-	45	a 55
		Posição III - 57	-	50	a 60
REVESTIMENTO DE ESTANHO DO CORPO ¹ (g/m ²)	interno	livre - 1,71	0,10	1,55	a 1,88
		liga - 0,97	0,05	0,92	a 1,03
		total - 2,68	0,11	2,53	a 2,80
	externo	livre - 1,95	0,14	1,75	a 2,20
		liga - 1,00	0,05	0,92	a 1,09
		total - 2,95	0,15	2,79	a 3,23
REVESTIMENTO PASSIVANTE DO CORPO ² (mg/m ² - ambas as faces)		20,51	0,59	20,00	a 21,15
CAMADA DE CROMO ¹ (mg/m ² - por face)	fundo	79,15	0,79	72,28	a 79,83
CAMADA SECA DE VERNIZ INTERNO ¹ (g/m ²)	corpo	13,49	0,48	12,90	a 14,10
	tampa	15,39	0,49	14,59	a 15,79
	fundo	17,76	0,66	16,90	a 18,30
	agrafagem	12,17	1,05	11,00	a 13,75

MATERIAL - corpo: folha-de-flandres
tampa: alumínio
fundo: folha cromada

CAPACIDADE VOLUMÉTRICA NOMINAL - 350mL

TÊMPERA¹ (dureza Rockwell 30T) - corpo: DR 8
fundo: T 6

ADERÊNCIA DO VERNIZ² - (corpo, tampa e fundo): Boa

TIPO DE VERNIZ INTERNO - (corpo, tampa, fundo e grafagem): epóxi-fenólico + vinílico

(1) Resultado de cinco determinações.

(2) Resultado de três determinações.

(3) Resultado de 20 determinações.

TABELA 3 - Caracterização da lata B.

DETERMINAÇÕES		MEDIA	DESVIO-PADRÃO	INTERVALO DE VARIAÇÃO	
PESO ¹ (g)	corpo e tampa	39,67	0,34	39,08	a 39,95
	fundo	11,92	0,02	11,90	a 11,94
ESPESSURA ¹ (mm)	corpo	0,180	0,005	0,170	a 0,185
	tampa	0,348	0,006	0,340	a 0,350
	fundo	0,306	0,004	0,300	a 0,310
DIMENSÕES ¹ (mm)	altura	122,12	0,09	122,00	a 122,20
	diâmetro interno	65,11	0,18	64,85	a 65,25
RUGOSIDADE Ra ³ (µm)	corpo	0,27	0,02	0,25	a 0,32
	fundo	0,37	0,04	0,32	a 0,47
EXAME DE REGRAVAÇÃO ² (% de sobreposição)	tampa	Posição I - 70	-	70	
		Posição II - 78	-	70	a 95
		Posição III - 77	-	70	a 85
	fundo	Posição I - 52	-	40	a 60
		Posição II - 60	-	55	a 65
		Posição III - 65	-	60	a 70
CAMADA DE CROMO ¹ (ng/m ² - por face)	corpo	77,00	7,63	71,76	a 85,74
	fundo	79,15	0,79	78,28	a 79,83
CAMADA SECA DE VERNIZ INTERNO ¹ (g/m ²)	corpo	17,09	2,62	12,50	a 20,30
	tampa	14,11	0,56	13,54	a 14,73
	fundo	17,76	0,66	16,90	a 18,30
	agrafagem	37,84	3,38	33,62	a 42,82
MATERIAL - corpo: folha cromada tampa: alumínio fundo: folha cromada					
CAPACIDADE VOLUMETRICA NOMINAL - 350mL					
TEMPERA ¹ (dureza Rockwell 30T) - corpo: DR 8 fundo: T 6					
ADERÊNCIA DO VERNIZ ² - (corpo, tampa e fundo): Boa					
TIPO DE VERNIZ INTERNO - (corpo, tampa e fundo): epóxi-fenólico + vinílico (agrafagem): epóxi (Bisphenol A) + vinílico					

(1) Resultado de cinco determinações.

(2) Resultado de três determinações

(3) Resultado de 20 determinações.

TABELA 4 - Caracterização da lata C.

DETERMINAÇÕES		MEDIA	DESVIO-PADRÃO	INTERVALO DE VARIAÇÃO	
PESO ¹ (g)	corpo e tampa	41,11	0,32	40,71	a 41,42
	fundo	11,99	0,11	11,83	a 12,08
ESPESSURA ¹ (mm)	corpo	0,175	0,004	0,170	a 0,180
	tampa	0,349	0,002	0,345	a 0,350
	fundo	0,297	0,004	0,290	a 0,300
DIMENSÕES ¹ (mm)	altura	122,25	0,25	122,00	a 122,50
	diâmetro interno	65,56	0,13	65,50	a 65,75
RUGOSIDADE Ra ³ (µm)	corpo	0,34	0,04	0,28	a 0,40
	fundo	0,30	0,02	0,26	a 0,36
EXAME DE REGRAVAÇÃO ² (% de sobreposição)	tampa	Posição I - 82		80	a 85
		Posição II - 85		80	a 90
		Posição III - 82		75	a 90
	fundo	Posição I - 68		65	a 70
		Posição II - 73		70	a 80
		Posição III - 72		70	a 75
REVESTIMENTO DE ESTANHO DO CORPO ²	interno	livre - 1,18	0,11	0,91	a 1,23
		liga - 1,25	0,09	1,09	a 1,41
		total - 2,42	0,14	2,11	a 2,64
	externo	livre - 1,19	0,07	1,03	a 1,29
		liga - 1,21	0,08	1,09	a 1,31
		total - 2,39	0,08	2,25	a 2,49
REVESTIMENTO PASSIVANTE DO CORPO ²		18,97	0,80	18,08	a 19,61
CAMADA DE CROMO ¹ (mg/m ² - por face)	fundo	71,99	1,30	71,18	a 73,48
CAMADA SECA DE VERNIZ INTERNO ¹ (g/m ²)	corpo	16,23	1,02	14,70	a 17,70
	tampa	10,36	0,39	9,79	a 10,73
	fundo	17,68	0,90	16,70	a 18,90
	agrafagem	22,03	1,52	20,63	a 25,25

MATERIAL - corpo: folha-de-flandres
tampa: alumínio
fundo: folha cromada

CAPACIDADE VOLUMÉTRICA NOMINAL - 350mL

TEMPERA¹ (dureza Rockwell 30T) - corpo: DR 8
fundo: T 6

ADERÊNCIA DO VERNIZ - (corpo, tampa e fundo): Boa

TIPO DE VERNIZ INTERNO - (corpo, tampa e fundo): epóxi-fenólico + vinílico
(agrafagem): vinílico

(1) Resultado de cinco determinações.

(2) Resultado de três determinações.

(3) Resultado de 20 determinações.

TABELA 5 - Caracterização da lata D.

DETERMINAÇÕES		MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	INTERVALO DE VARIAÇÃO	
PESO ¹ (g)	corpo e tampa	44,76	0,24	44,40	a 45,04
	fundo	11,99	0,11	11,83	a 12,08
ESPESSURA ¹ (nm)	corpo	0,202	0,006	0,195	a 0,210
	tampa	0,347	0,004	0,340	a 0,350
	fundo	0,297	0,004	0,290	a 0,300
DIMENSÕES ¹ (mm)	altura	122,13	0,21	121,85	a 122,40
	diâmetro interno	65,25	0,15	65,10	a 65,40
RUGOSIDADE Ra ³ (µm)	corpo	0,42	0,06	0,23	a 0,53
	fundo	0,30	0,02	0,26	a 0,36
EXAME DE RECRAVAÇÃO ² (% de sobreposição)	tampa	Posição I - 73		70	a 80
		Posição II - 77		70	a 80
		Posição III - 82		80	a 85
	fundo	Posição I - 67		65	a 70
		Posição II - 73		70	a 80
		Posição III - 68		60	a 75
REVESTIMENTO DE ESTANHO DO CORPO ¹ (g/m ²)	interno	livre - 1,39	0,25	1,23	a 1,89
		liga - 1,09	0,12	0,87	a 1,25
		total - 2,48	0,22	2,32	a 3,03
	externo	livre - 1,48	0,28	1,29	a 1,89
		liga - 0,83	0,11	0,65	a 0,98
		total - 2,31	0,34	1,94	a 2,86
REVESTIMENTO PASSIVANTE DO CORPO ² (mg/m ² - ambas as faces)		14,72	1,38	13,39	a 16,15
CAMADA DE CROMO ¹ (mg/m ² - por face)	fundo	71,99	1,30	71,18	a 73,48
CAMADA SECA DE VERNIZ INTERNO ¹ (g/m ²)	corpo	14,87	0,66	13,90	a 16,20
	tampa	15,65	0,70	14,82	a 16,55
	fundo	17,68	0,90	16,70	a 18,90
	agrafagem	44,17	1,78	42,56	a 46,75
MATERIAL - corpo: folha-de-flandres tampa: alumínio fundo: folha cromada					
CAPACIDADE VOLUMÉTRICA NOMINAL - 350mL					
TEMPERA ¹ - (dureza Rockwell 30T) - corpo: DR 8 fundo: T 6					
ADERÊNCIA DO VERNIZ ² - (corpo, tampa e fundo): Boa					
TIPO DE VERNIZ INTERNO - (corpo, tampa e fundo): epóxi-fenólico + vinílico (agrafagem): organossol + vinílico					

(1) Resultado de cinco determinações.

(2) Resultado de três determinações.

(3) Resultado de 20 determinações.

TABELA 6 - Composição química dos aços-base⁽¹⁾ das latas A, B, C e D e dos fundos 1 e 2, e especificação pela ASTM, em %.

COM POSI- ÇÃO QUI- MICA (%)	AMOSTRA						ASTM A623-77
	A	B	C	D	F ₁	F ₂	
C	0,05	0,04	0,045	0,075	0,09	0,07	≤ 0,13
Mn	0,32	0,32	0,29	0,28	0,30	0,22	≤ 0,60
P	0,015	0,015	0,013	0,015	0,015	0,011	≤ 0,020
S	0,011	0,023	0,019	0,023	0,021	0,018	≤ 0,05
Si	0,03	0,015	0,02	0,01	0,01	0,01	≤ 0,20
Al	0,009	0,039	0,052	< 0,005	0,066	0,054	

(1) Dados fornecidos pelo fabricante das folhas metálicas.

sendo a primeira aplicada anteriormente à formação do corpo, mantendo a reserva na região de soldagem, e a segunda após a sua formação. A região de soldagem, ou agrafagem, recebeu uma camada inicial de verniz, seguida de uma segunda aplicação no corpo inteiro. As tampas e fundos também receberam envernizamento duplo.

As películas de verniz dos corpos, tampas e fundos apresentaram pouca diferença entre as diversas embalagens. Entretanto, na região da agrafagem, esses valores são bem maiores, quando comparados às outras regiões da lata e superiores para as duas latas fabricadas pelo processo de soldagem por resistência, seguidas pela lata C. Somente a lata A apresentou uma pequena camada de verniz na região de soldagem. Isso está em concordância com o esperado, uma vez que, nesse processo, a extremidade cortada da folha está exposta, além do que parte do revestimento de estanho é perdido no processo Soudronic, enquanto no Conoweld o revestimento de cromo é totalmente retirado e se faz necessária a proteção dessa área com um filme de verniz de alta integridade.

A identificação dos vernizes nesses sistemas de várias camadas é difícil porque na maioria das vezes não é possível fazer a sua separação. Os resultados das Tabelas 2 a 5 mostram a conclusão geral da identificação após a comparação dos espectros de infravermelho dos filmes de verniz destacados em ácido clorídrico e sulfúrico concentrado com espectros conhecidos (37, 54, 112), conforme apêndice I e a confirmação pelas propriedades químicas de suas resinas-base.

As Figuras 9 a 12 mostram os espectros das películas de verniz destacadas do corpo das latas A, B, C e D, respectivamente, usando ácido clorídrico concentrado. Verifica-se, em todos os casos, a presença de resina epóxi-fenólica, e ainda alguns picos de absorção correspondentes à resina vinílica. As Figuras 13 a 16 apresentam os espectros das películas de verniz dos corpos das latas A, B, C e D, respectivamente, usando o ácido sulfúrico concentrado, o

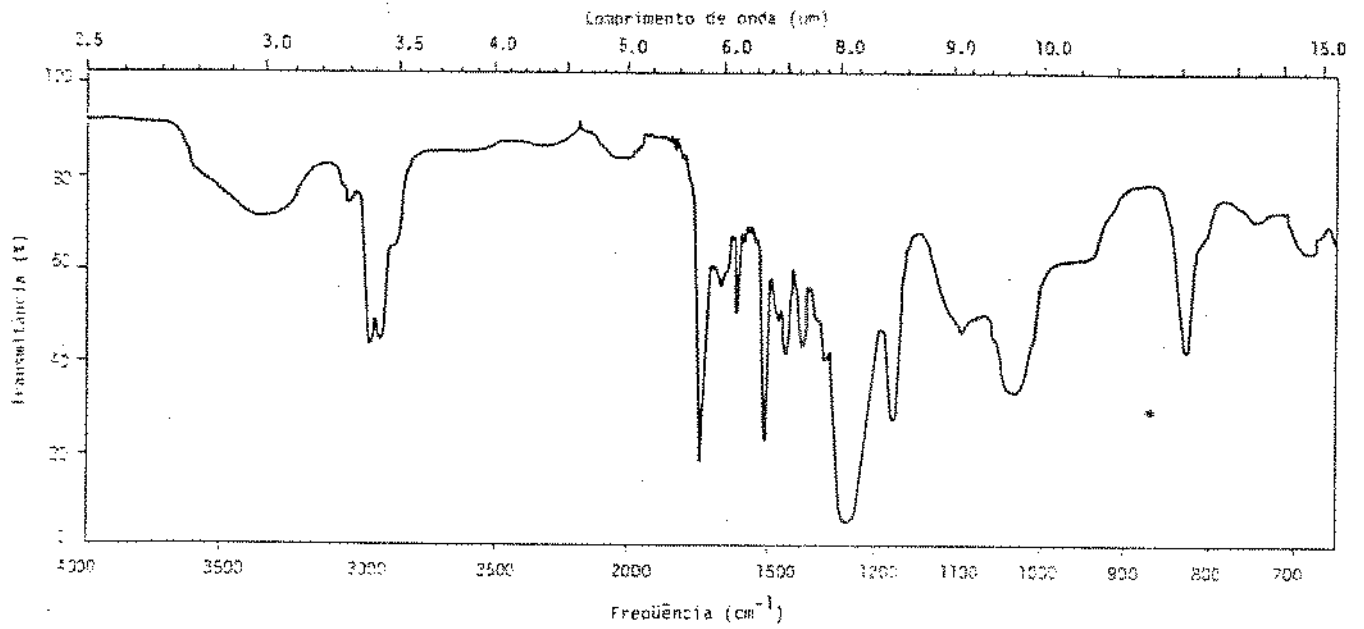


FIGURA 9 - Espectro de IV do Verniz interno do corpo da lata A após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

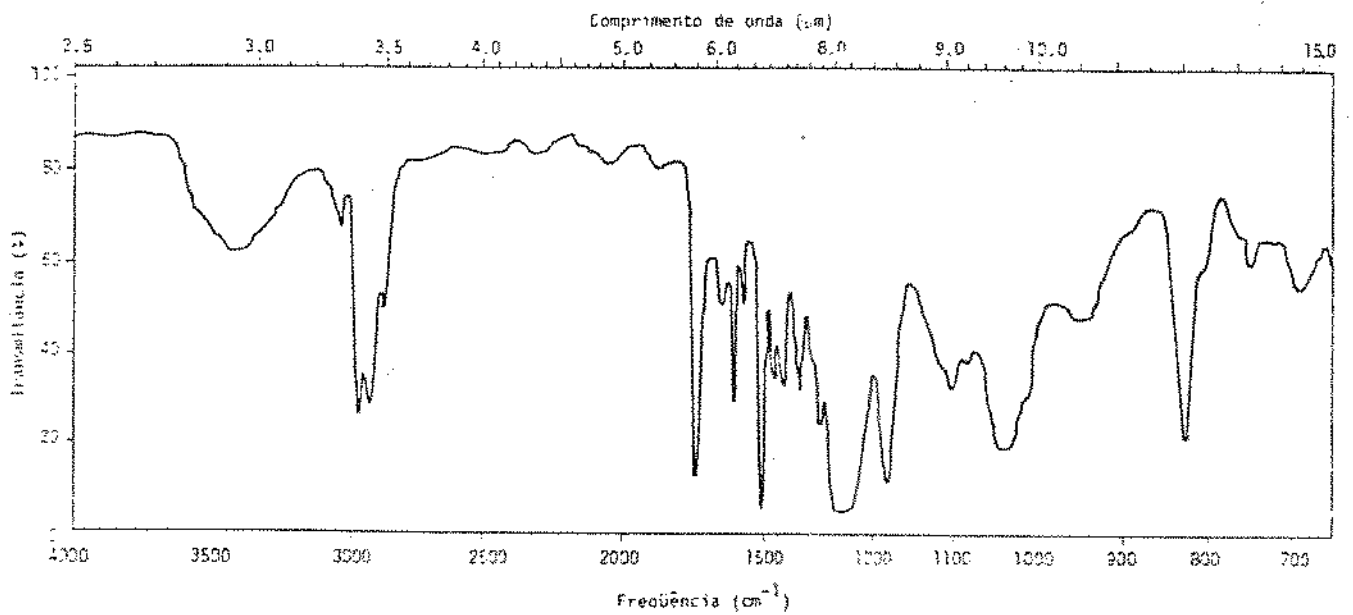


FIGURA 10 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata B após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

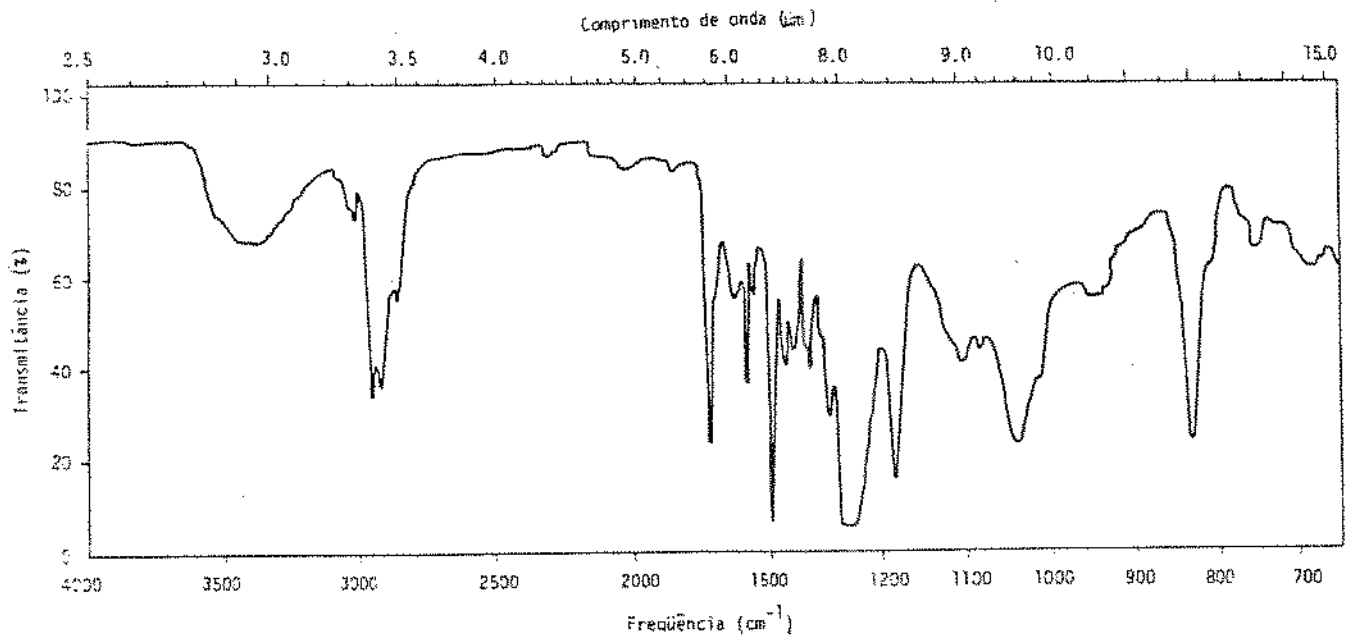


FIGURA 11 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata C após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

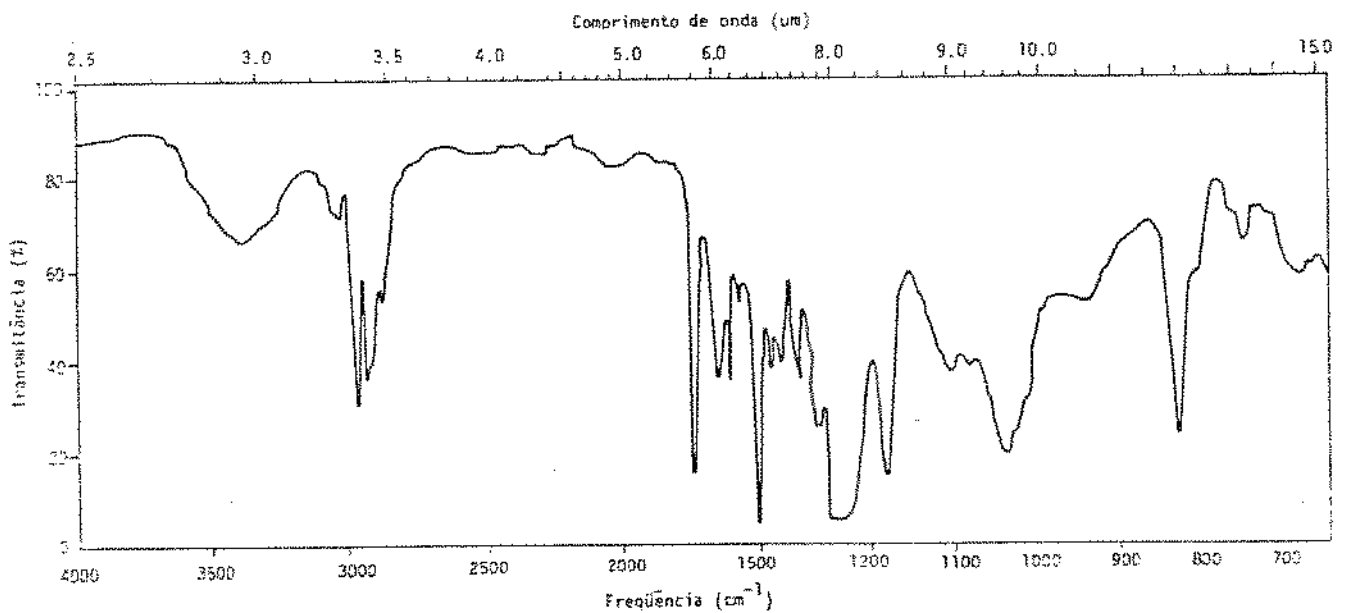


FIGURA 12 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata D após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

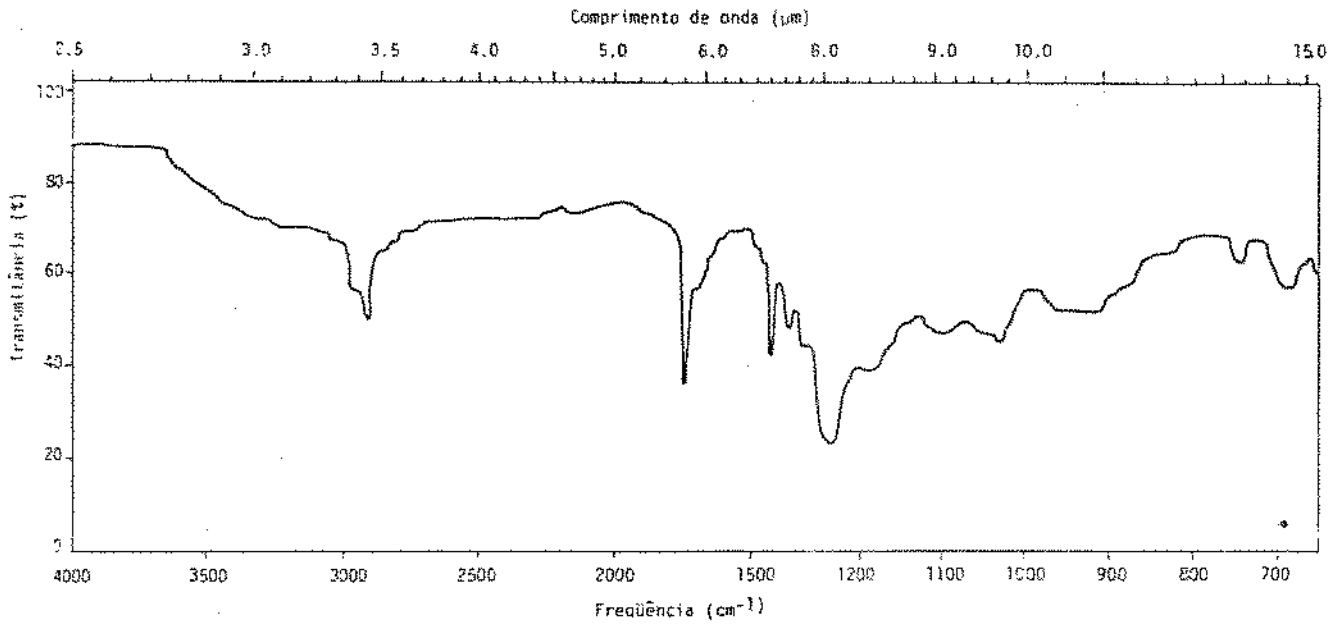


FIGURA 13 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata A após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

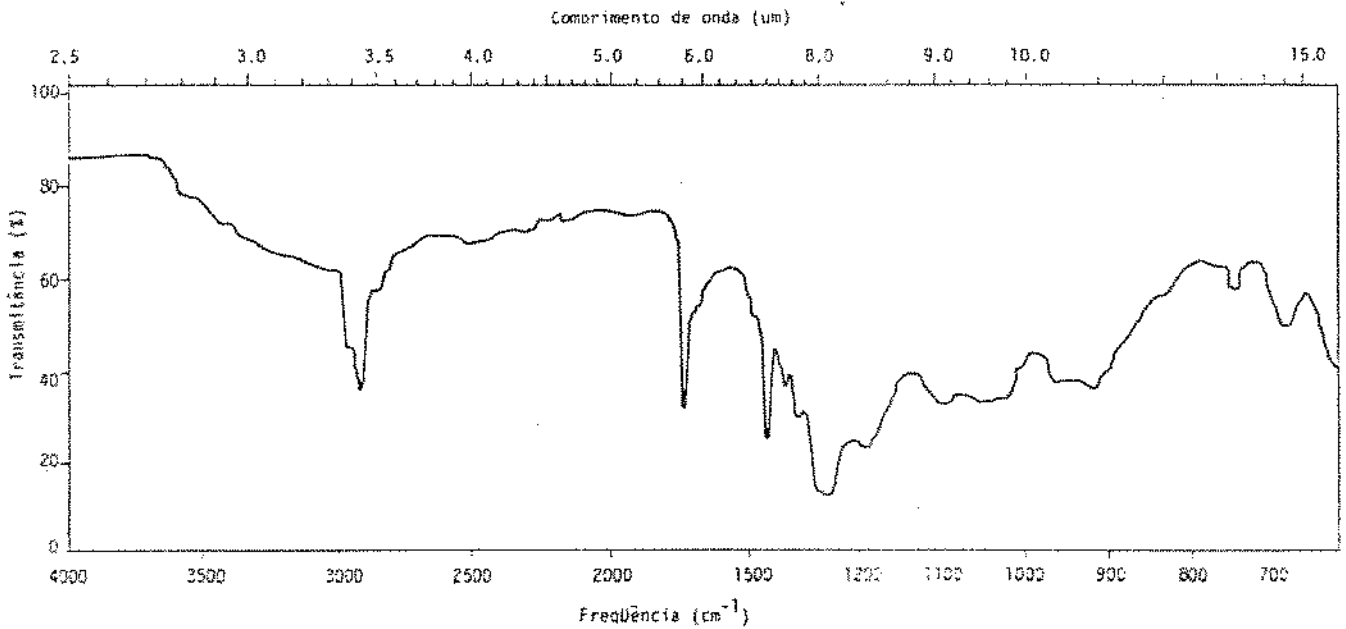


FIGURA 14 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata B após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

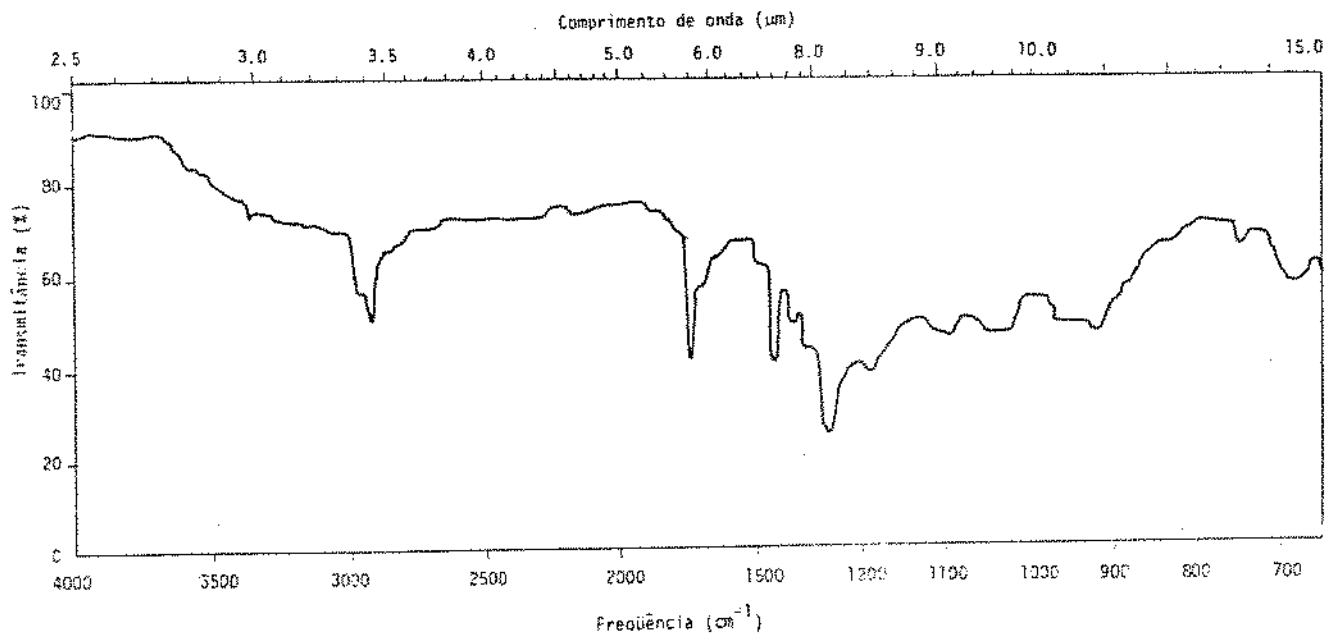


FIGURA 15 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata C após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

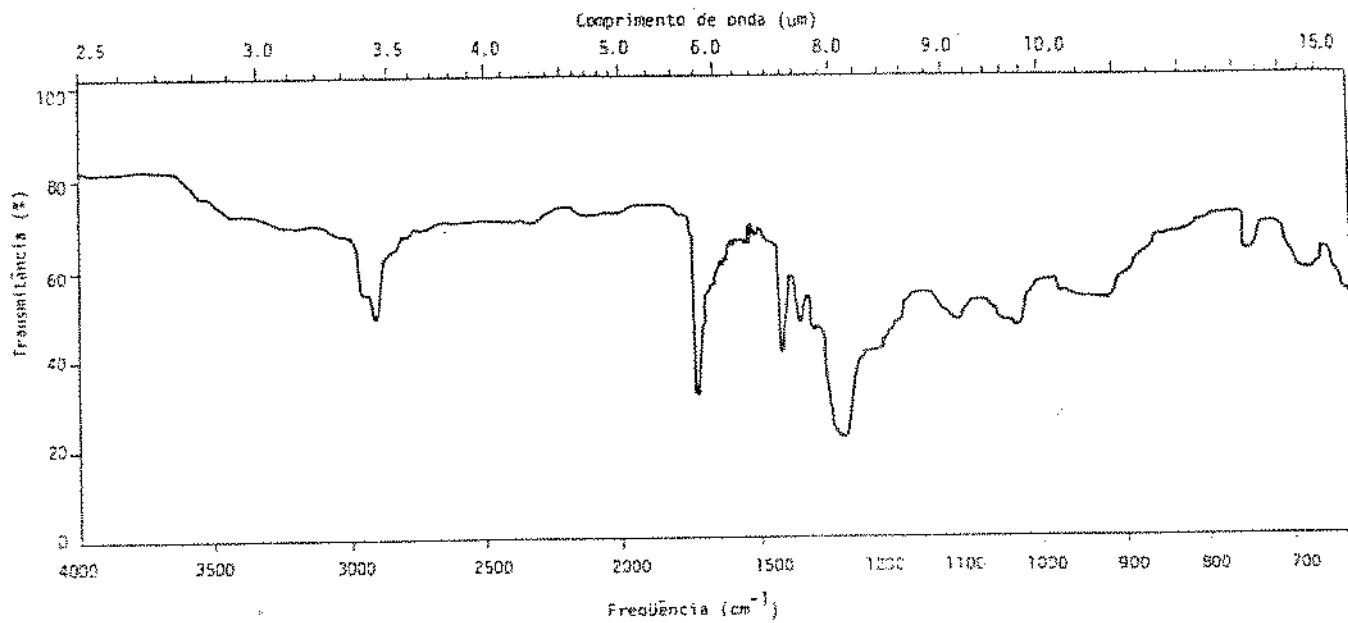


FIGURA 16 - Espectro de IV do verniz interno do corpo da lata D após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

que permitiu identificar a segunda camada como verniz vinílico.

Os espectros de infravermelho das tampas e fundos, utilizando ácido clorídrico e sulfúrico, são mostrados nas Figuras 17 a 28, e os da região de agrafagem nas Figuras 29 a 36. Aqui verifica-se, em cada lata, um tipo de verniz diferente. Na lata A ficou bem caracterizada a presença dos vernizes epóxi-fenólico e vinílico. A primeira camada da agrafagem B foi identificada como verniz epóxi à base de bisfenol A, pela comparação com espectros existentes na bibliografia (37, 112) (ver apêndice I). O espectro desse verniz extraído com ácido sulfúrico confirma a presença do verniz vinílico (Figura 34). O espectro da agrafagem D foi identificado pela comparação com o espectro de infravermelho de um verniz identificado como organossol pelo fabricante (apêndice I Figura 3). As diferenças existentes foram atribuídas à sua formulação. Nesse caso não foi possível confirmar a presença do verniz vinílico como segunda camada pelo espectro pelo fato da primeira camada não ser a base de epóxi ou derivados e sendo os dois vernizes fabricados a partir da mesma resina básica, as bandas de absorção no infravermelho são coincidentes. No entanto, baseando-se no fato de que o corpo dessa lata apresentou o verniz vinílico como última camada e segundo vários autores (16, 54, 94) esse verniz é aplicado na forma de spray em toda a superfície interna da lata, pôde-se concluir que também está presente nessa região.

O espectro de infravermelho da película de verniz da agrafagem da lata C revela a presença do verniz vinílico. No entanto, existe uma banda de absorção, no comprimento de onda de 6,5 μ m, que não é específica desse tipo de verniz e não aparece no espectro da mesma película destacada usando o ácido sulfúrico. Esse, por sua vez, corresponde ao verniz vinílico identificado no corpo da lata nas mesmas condições. A banda de absorção citada anteriormente provavelmente

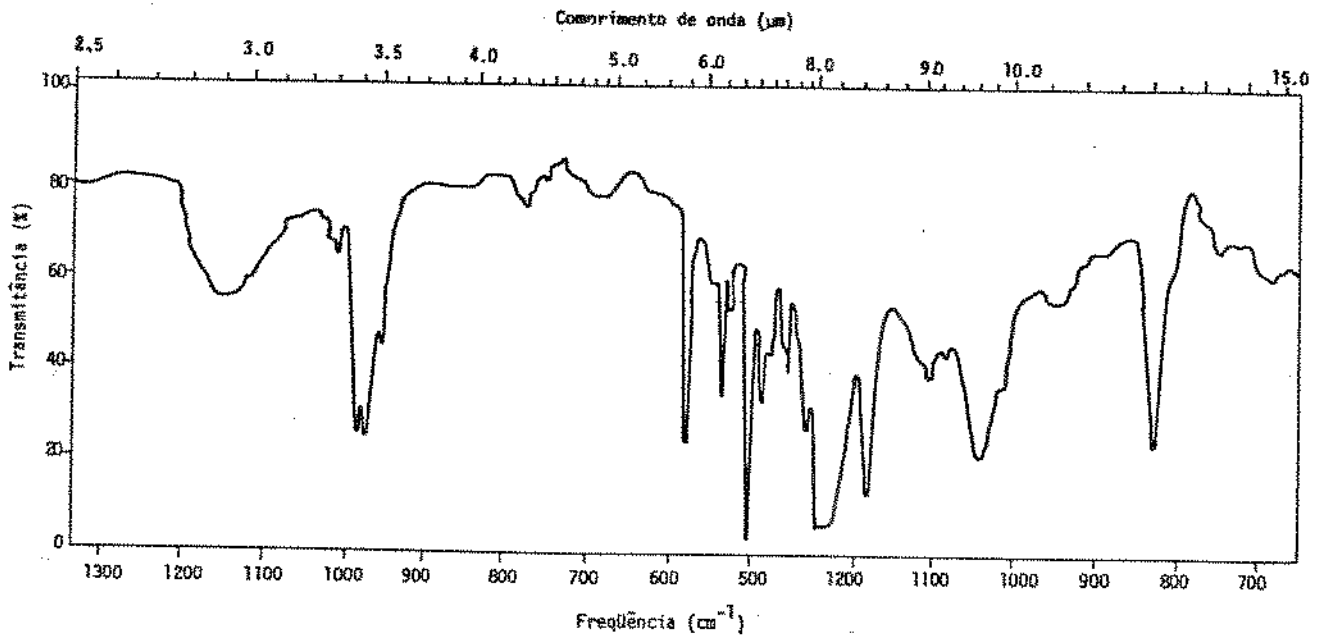


FIGURA 17 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata A após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

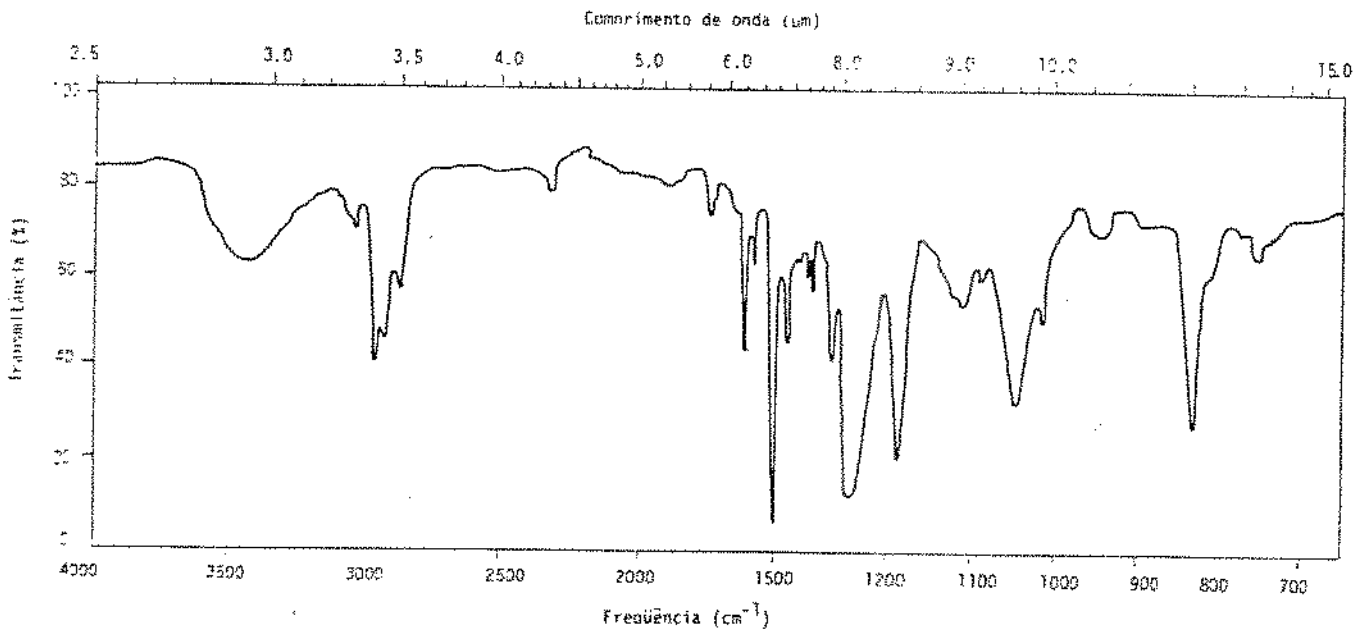


FIGURA 18 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata B após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

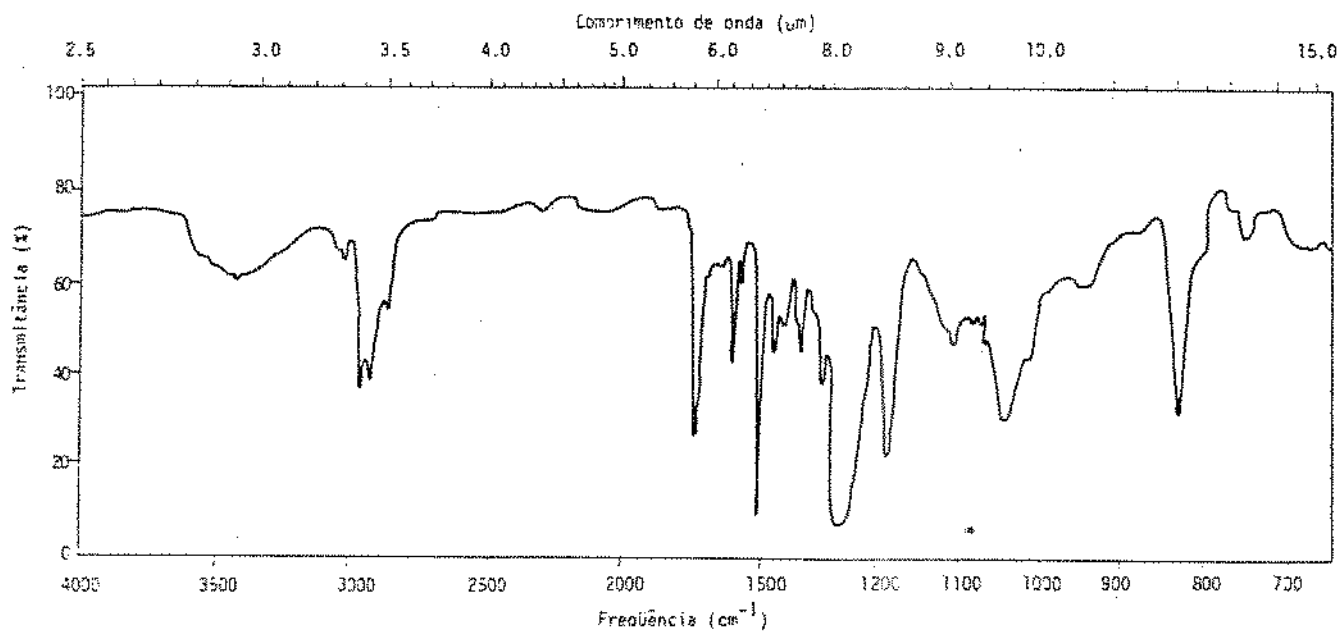


FIGURA 19 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata C após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

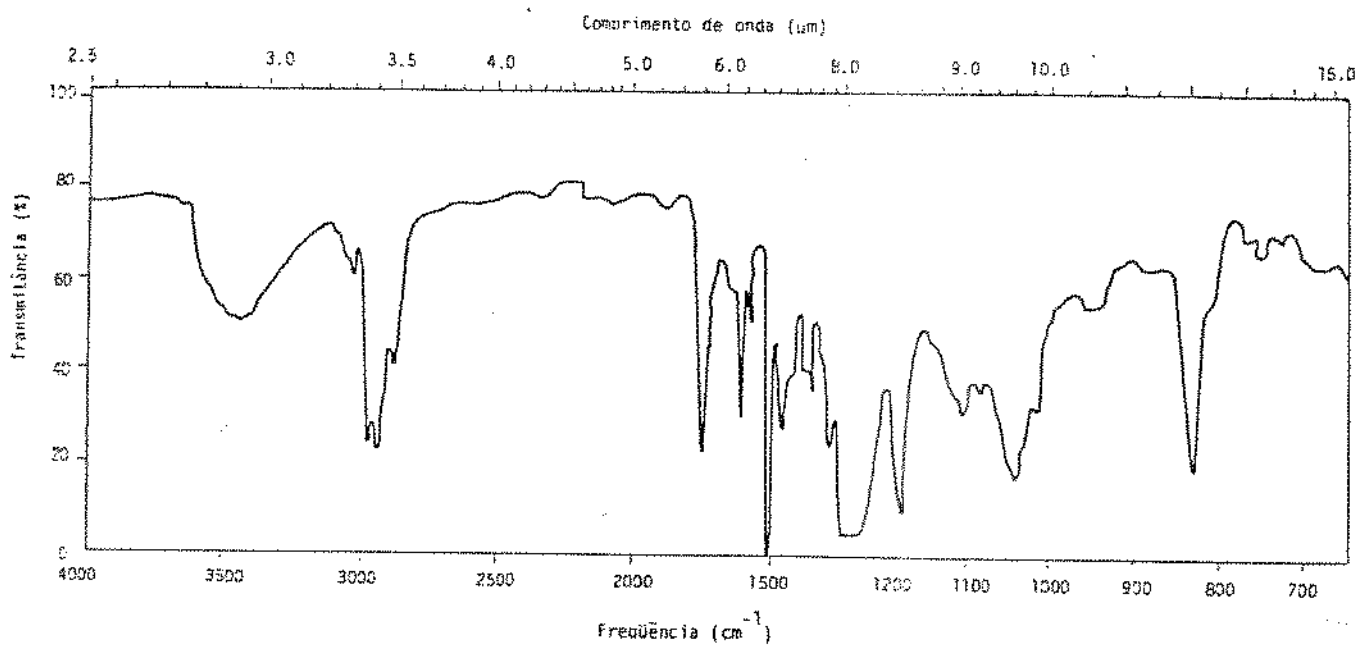


FIGURA 20 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata D. após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

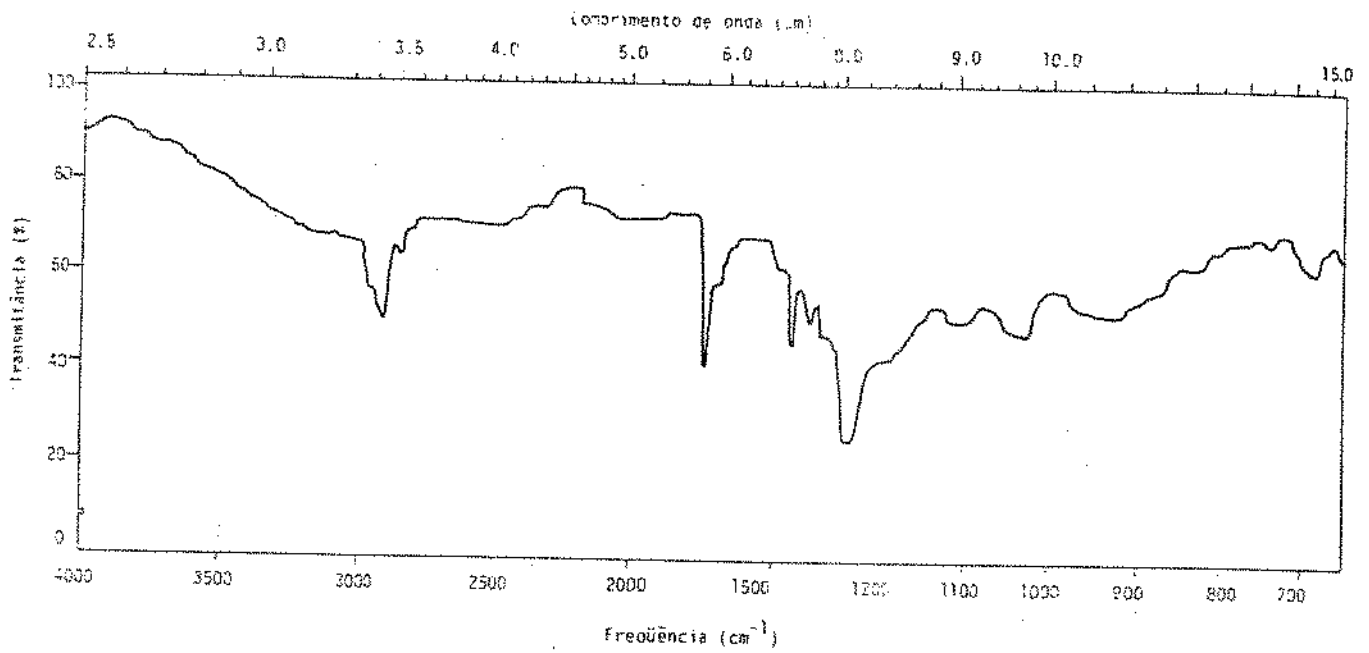


FIGURA 21 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata A após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

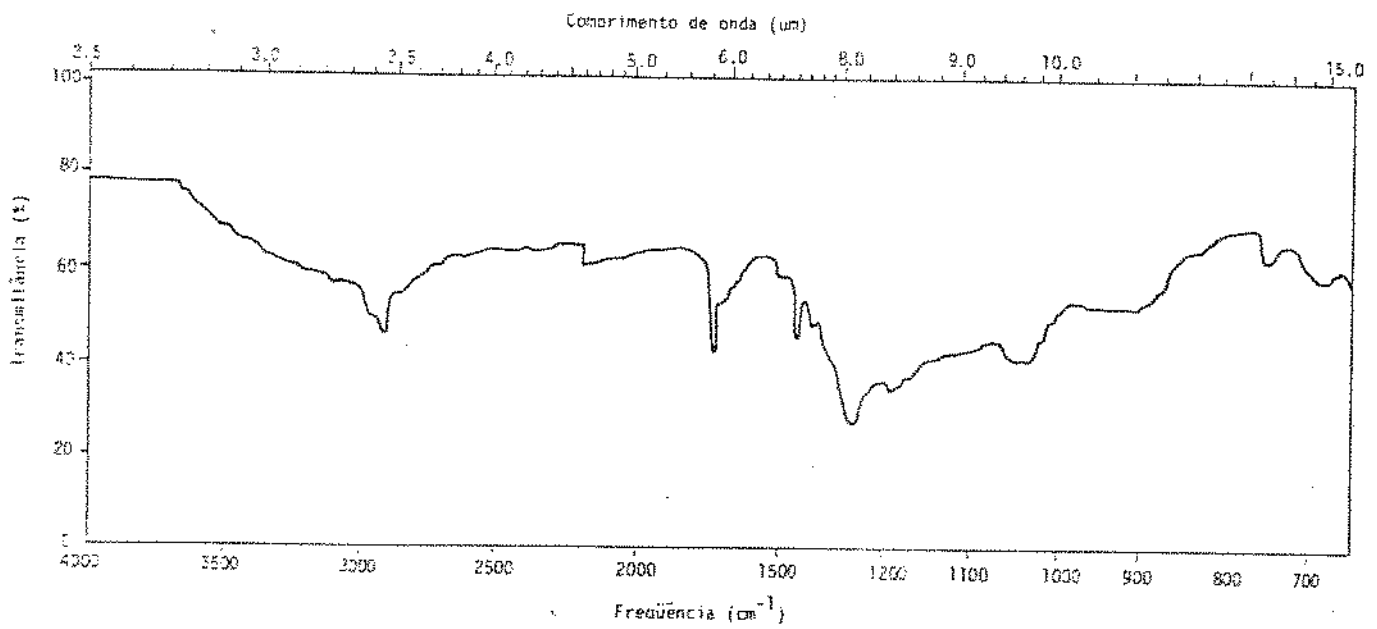


FIGURA 22 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata B após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

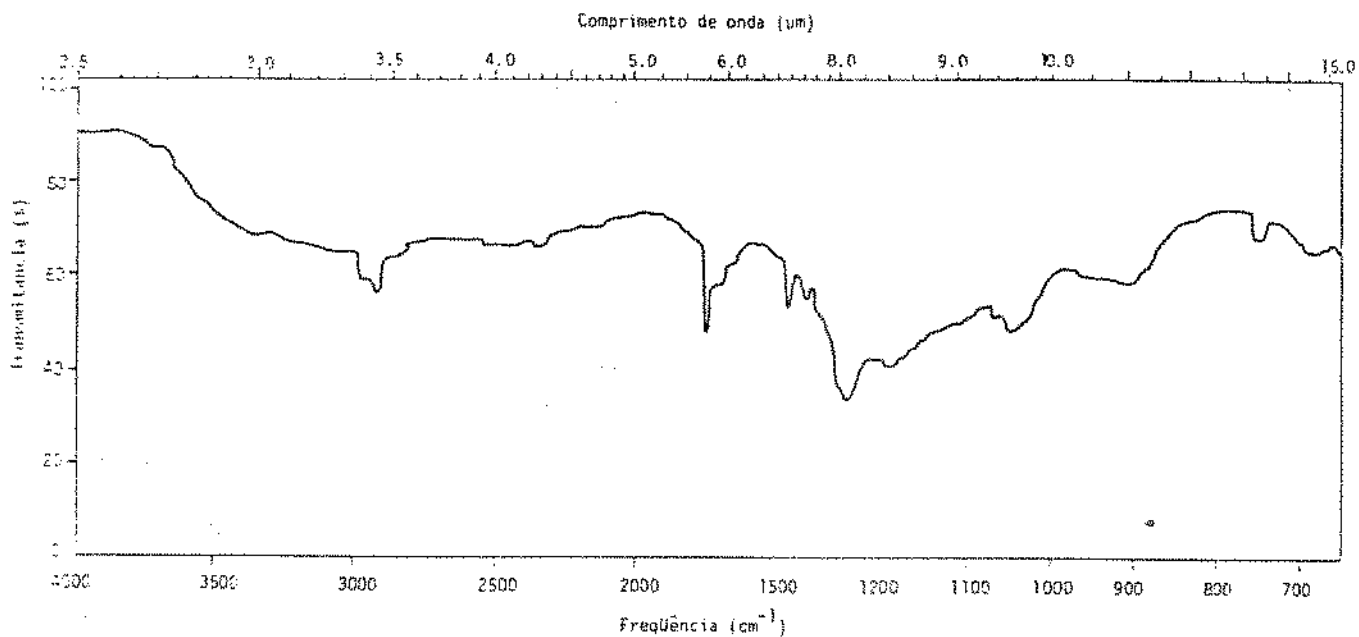


FIGURA 23 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata C após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

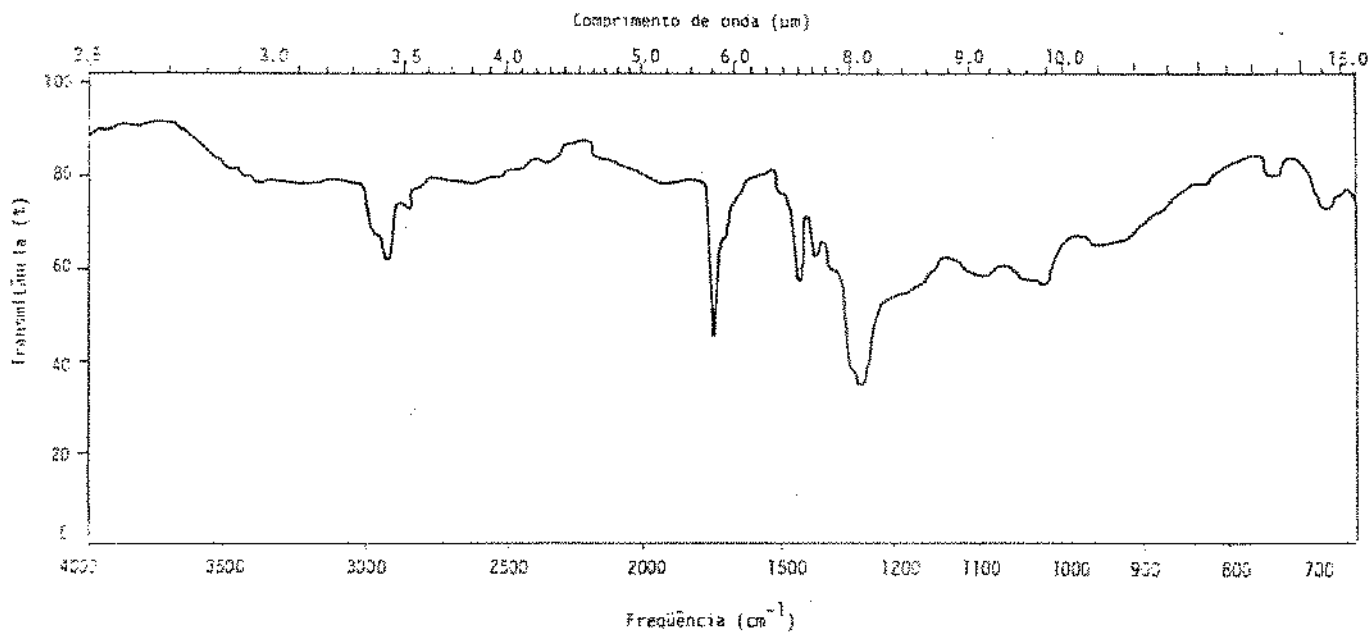


FIGURA 24 - Espectro de IV do verniz interno da tampa da lata D após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

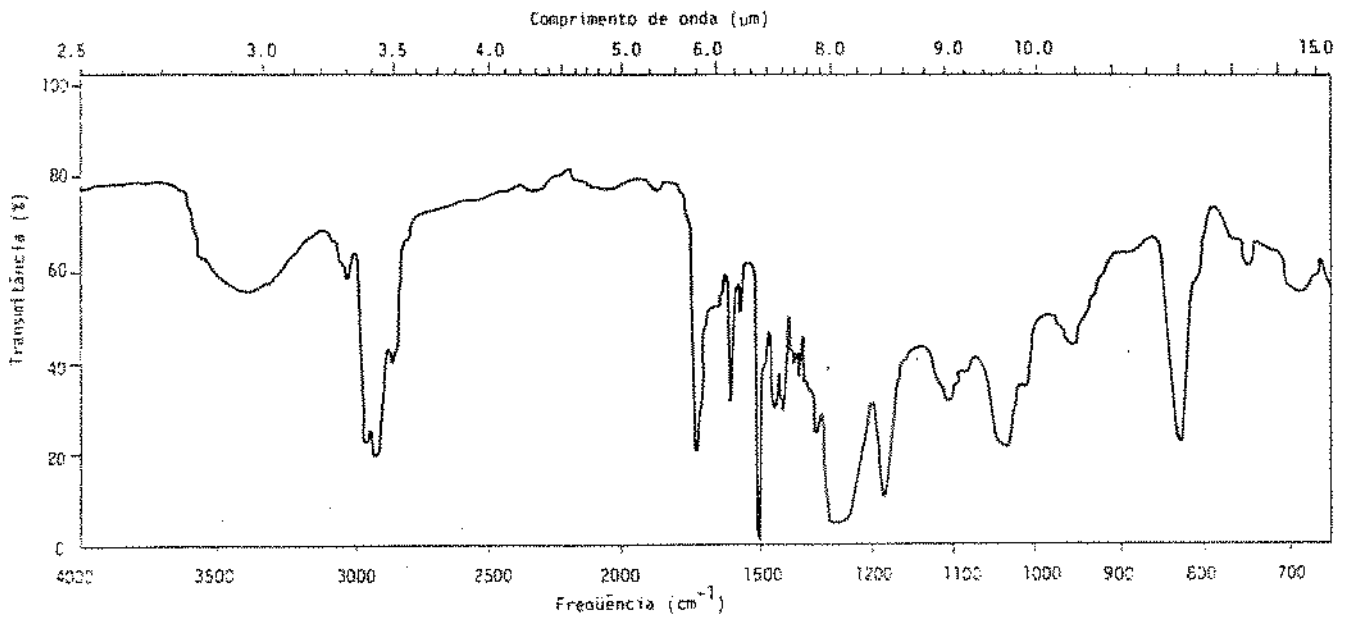


FIGURA 25 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 1 (latas A e B) após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

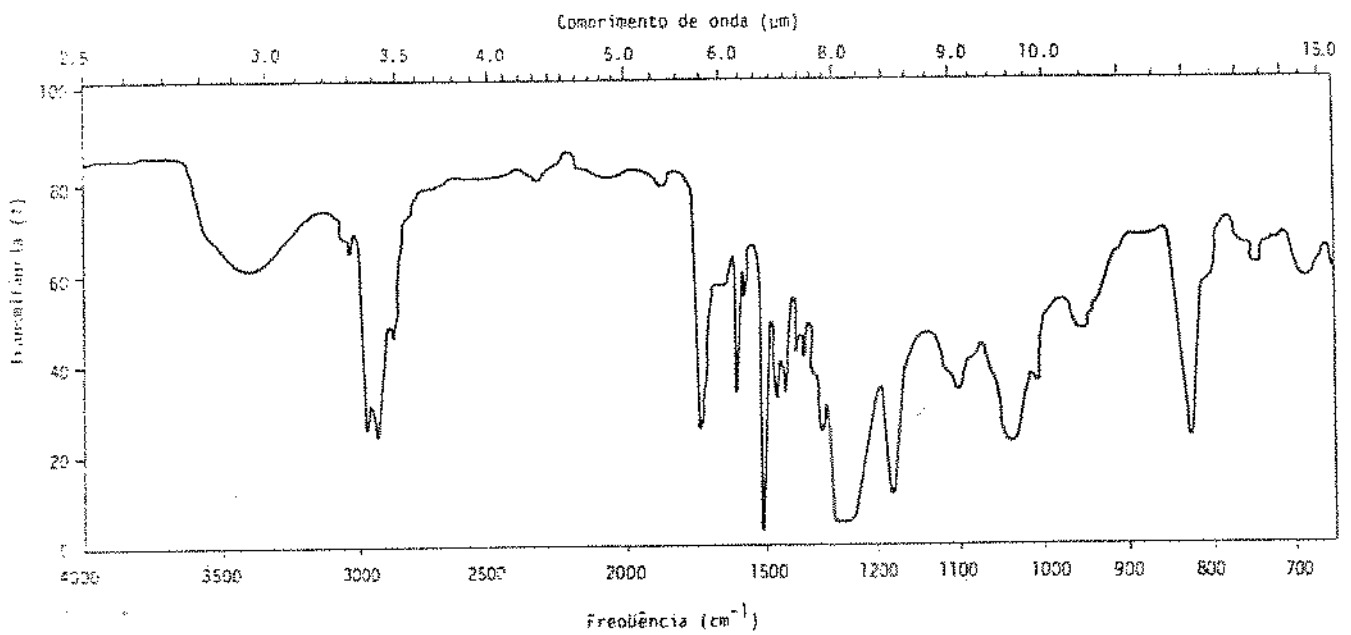


FIGURA 26 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 2 (latas C e D) após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

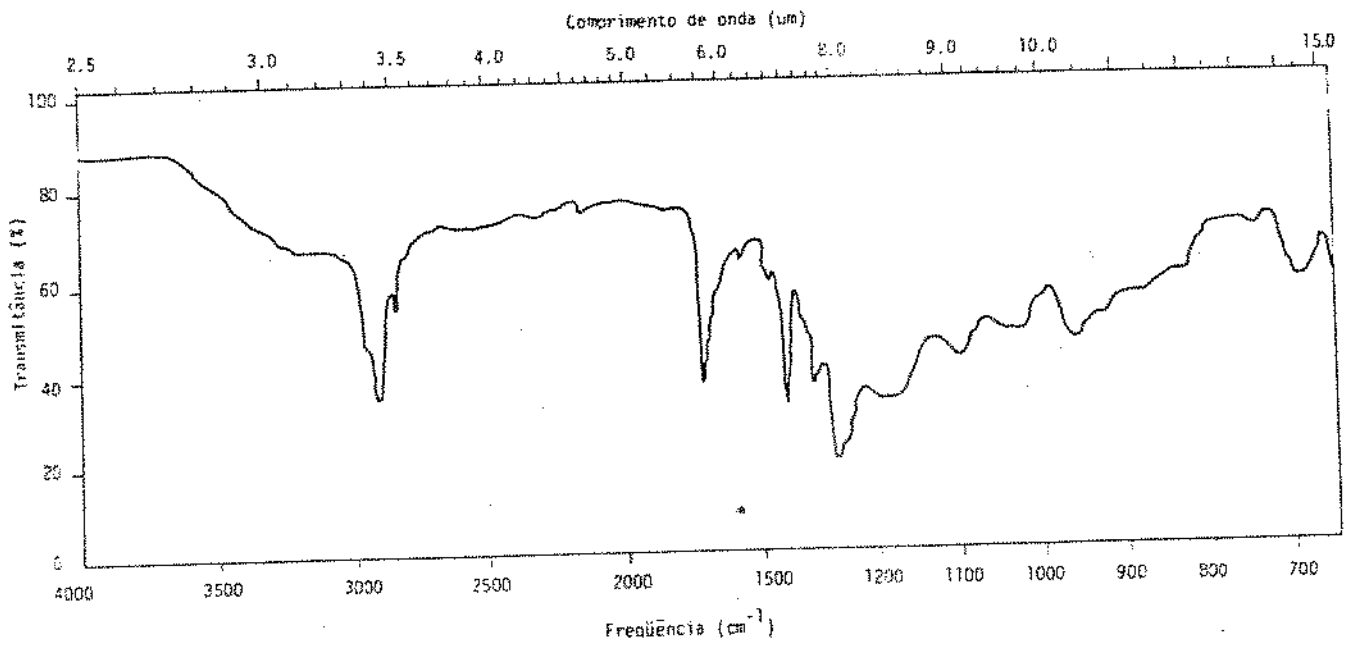


FIGURA 27 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 1 (latas A e B) após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

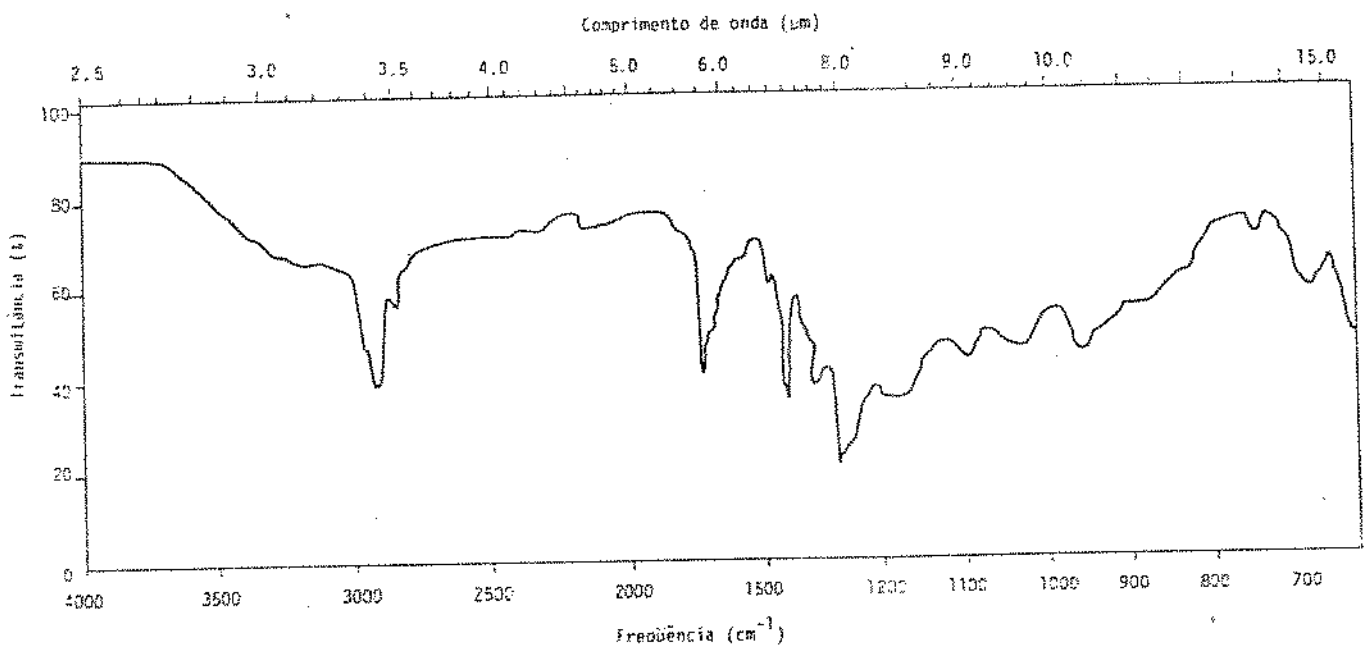


FIGURA 28 - Espectro de IV do verniz interno do fundo 2 (latas C e D) após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

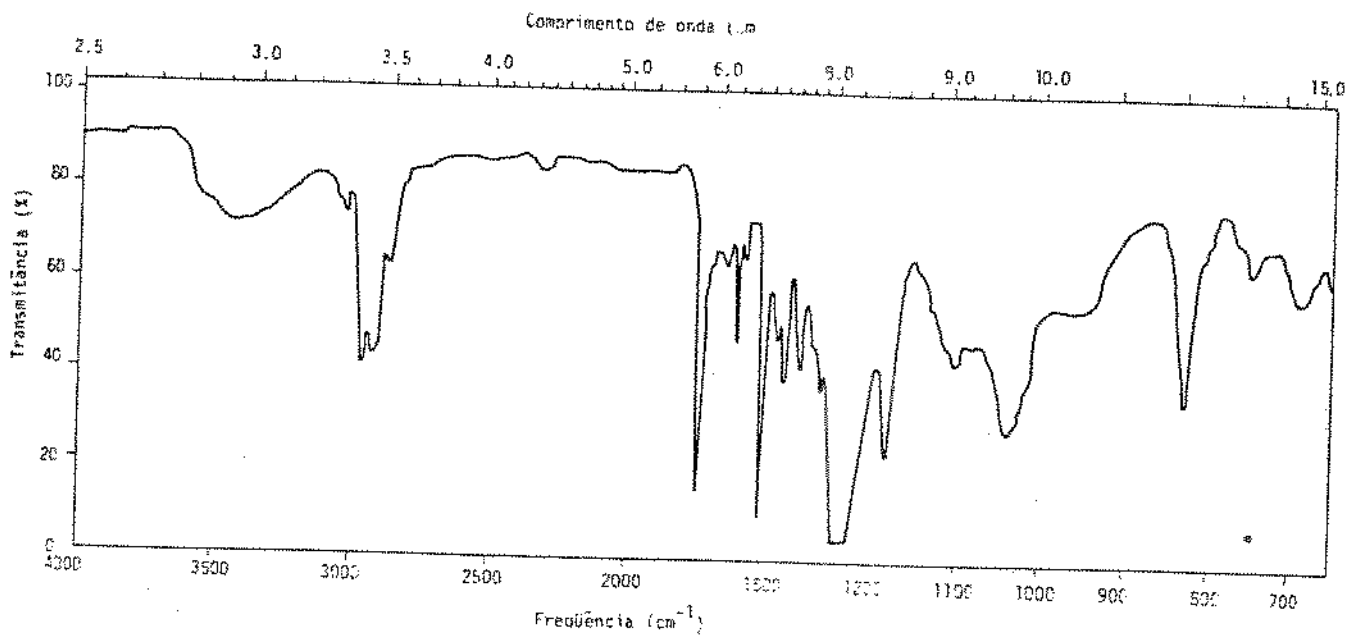


FIGURA 29 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata A após extração do material metálico com ácido clorídrico.

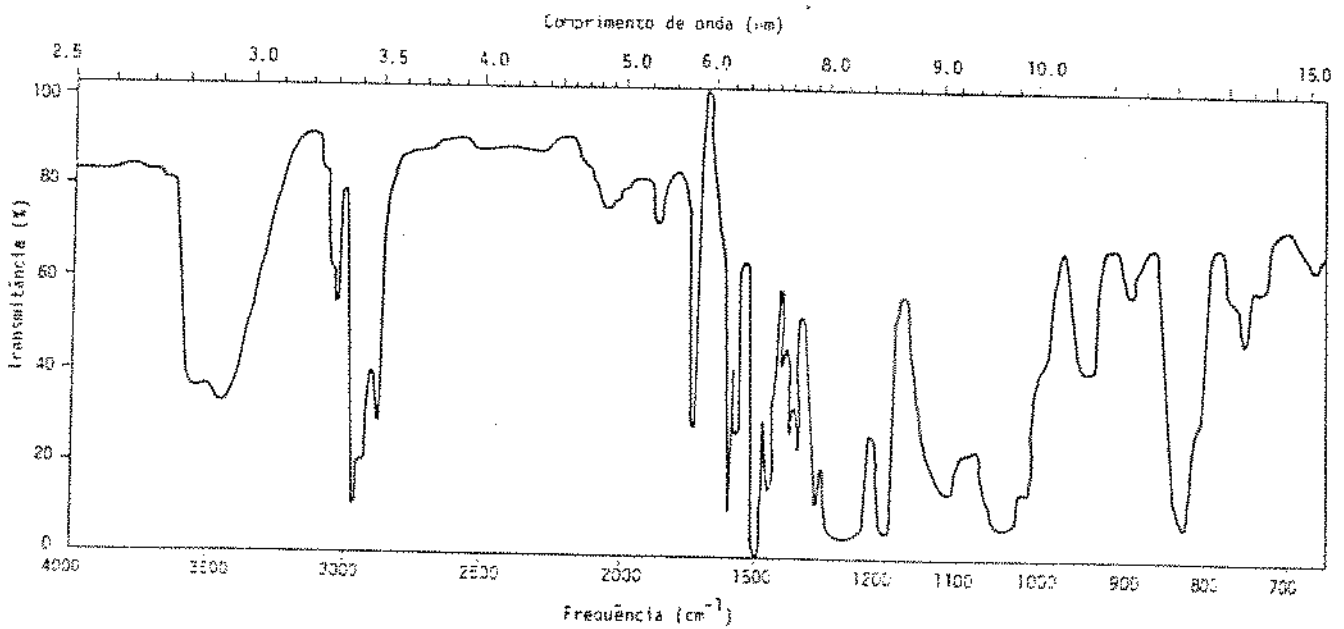


FIGURA 30 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata B após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

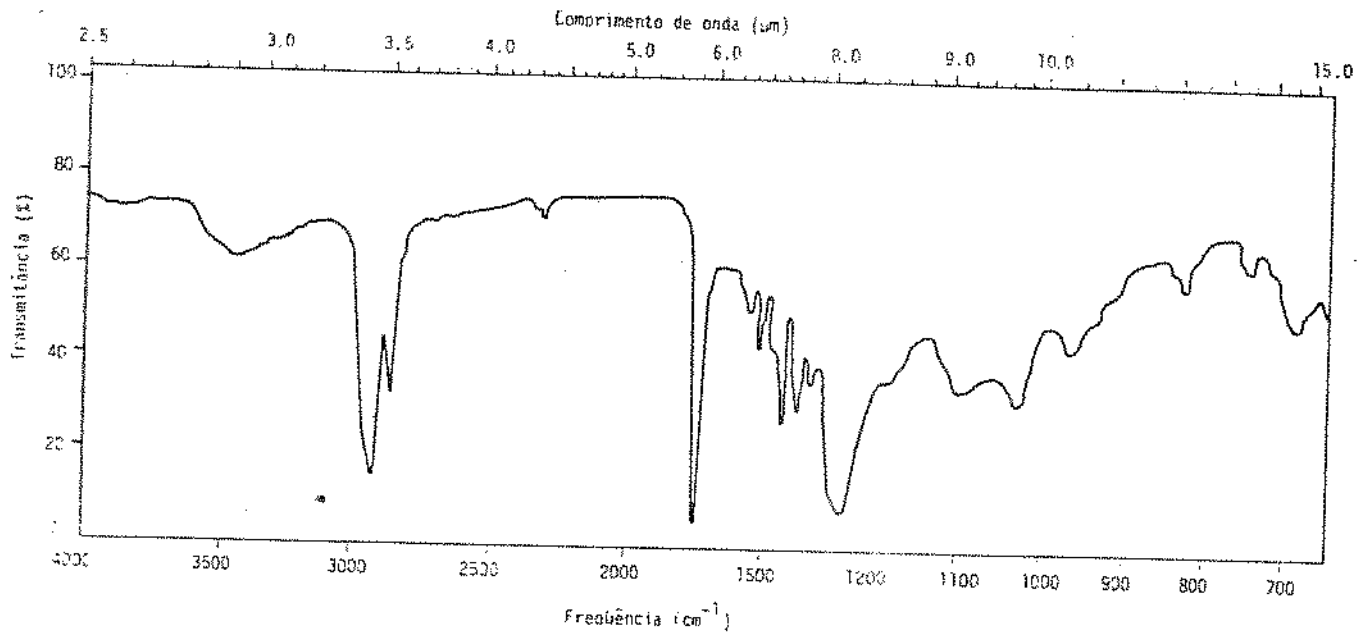


FIGURA 31 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata C após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

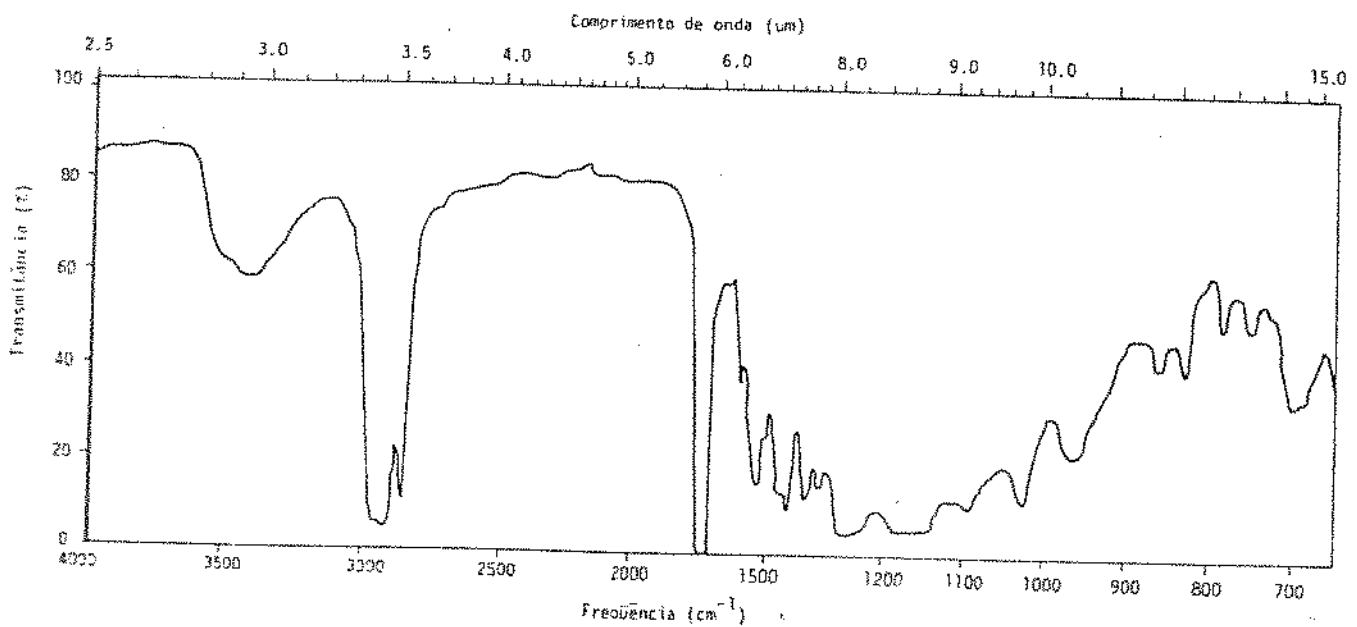


FIGURA 32 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata D após extração do material metálico com ácido clorídrico concentrado.

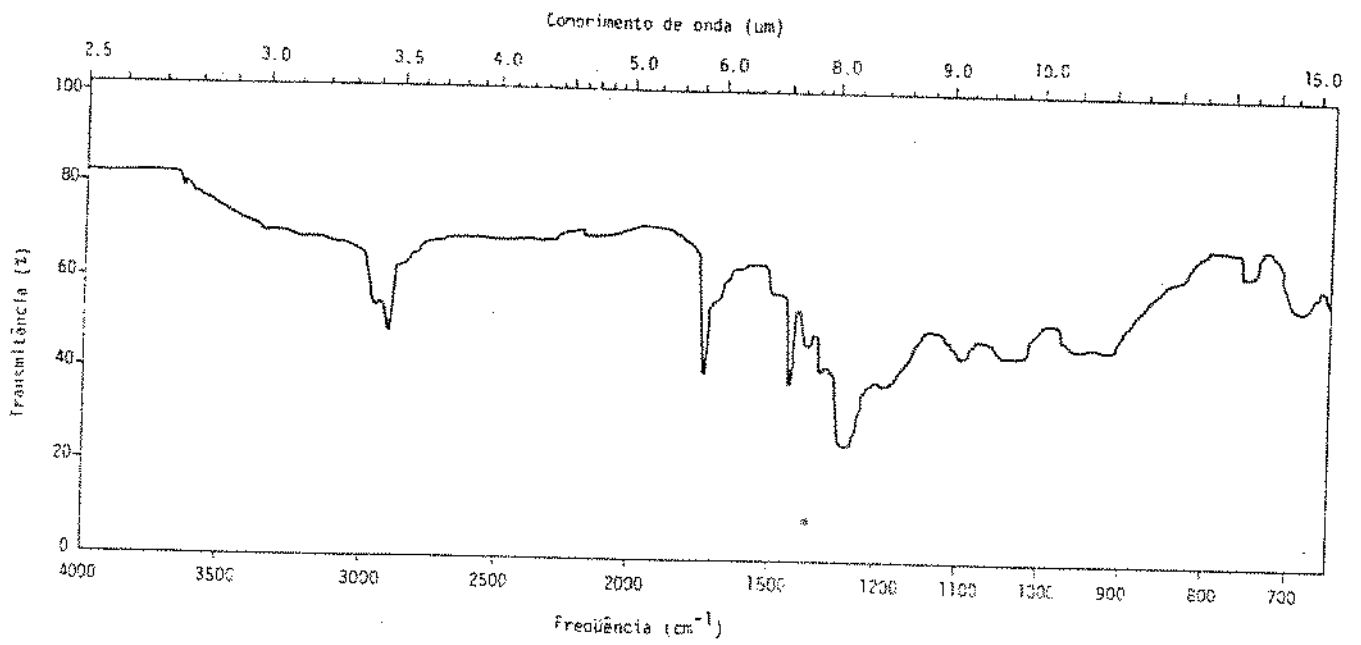


FIGURA 33 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata A após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

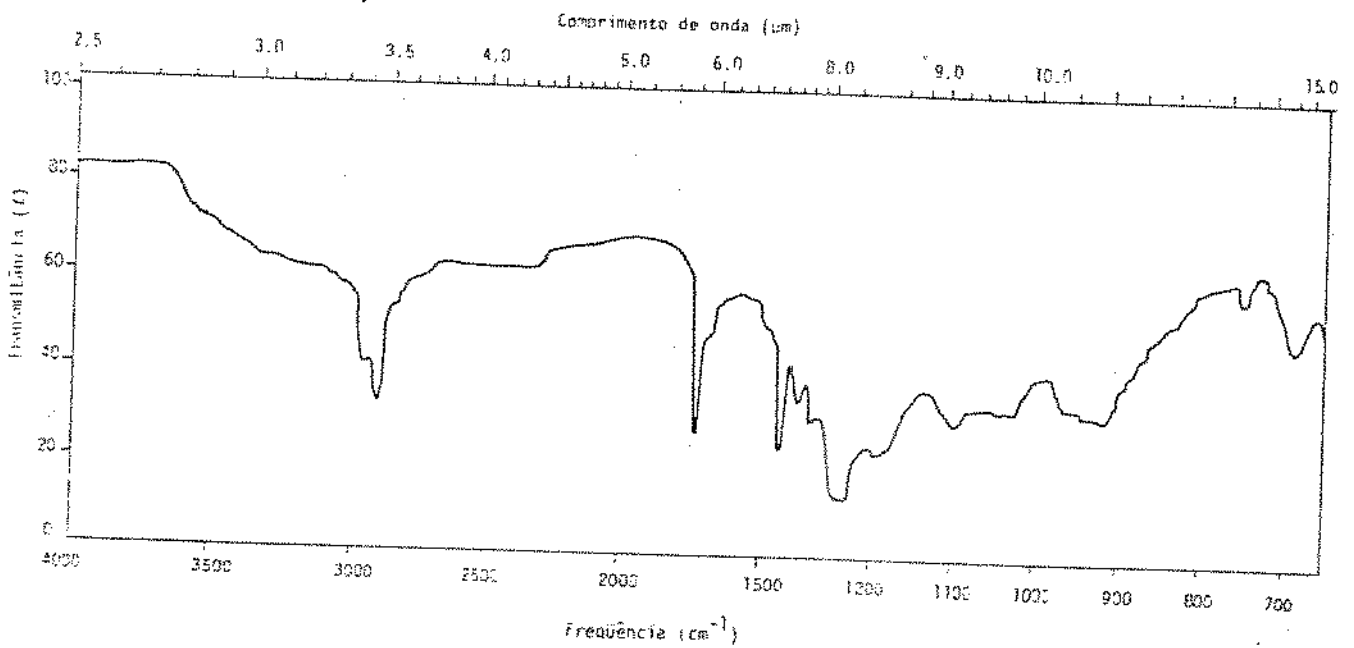


FIGURA 34 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata B após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

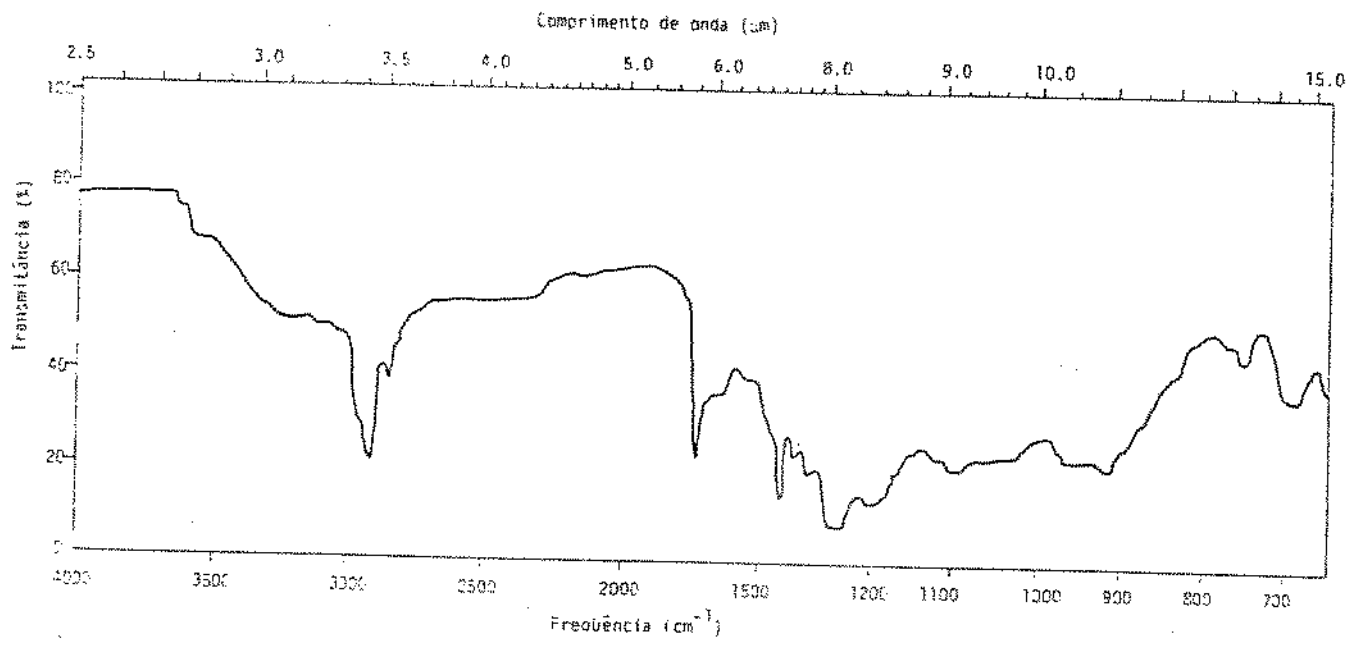


FIGURA 35 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata C após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

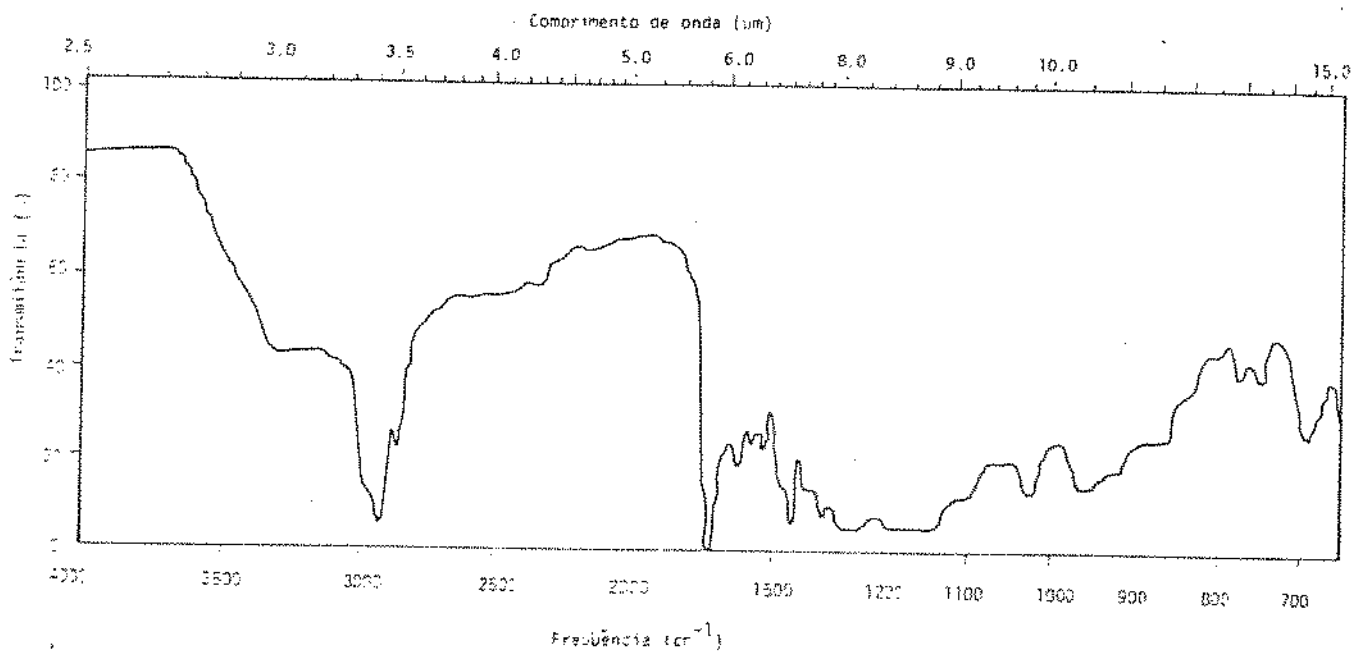


FIGURA 36 - Espectro de IV do verniz interno da região de soldagem da lata D após extração do material metálico com ácido sulfúrico concentrado.

te deve-se à formação de alguma ligação cruzada, pois não é característica de nenhuma das principais resinas usadas em embalagens metálicas (112).

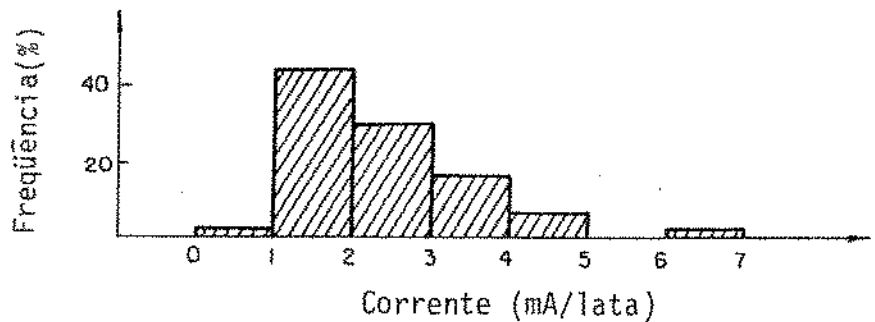
Também outras três bandas, nos comprimentos de onda de 6,70, 9,75 e 10,35 μ m, apareceram no espectro da película extraída com ácido clorídrico e não apareceram no espectro da mesma amostra, quando do uso de ácido sulfúrico. Porém, essas bandas de absorção, são características de determinadas formulações de verniz vinílico como a combinação de cloreto de vinila com acetato de vinila (37, 112). A diferença entre os dois espectros deve-se provavelmente a modificações na estrutura do verniz, quando é feita a extração com o ácido sulfúrico.

A Figura 37 mostra os resultados de porosidade pelo "WACO TEST" para os quatro tipos de latas (corpo e tampa), na forma de histograma. Verifica-se uma distribuição assimétrica com deslocamento positivo para os quatro tipos de latas.

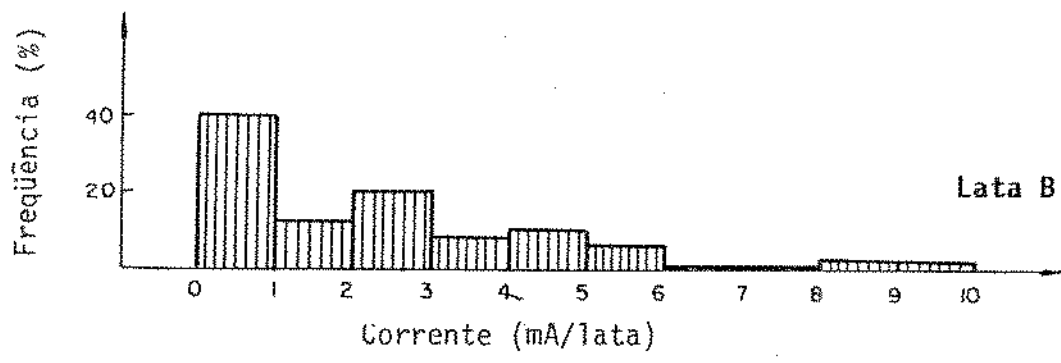
Por esses dados, conclui-se que as latas D e C apresentam menor porosidade do verniz (valor médio de 0,25mA/lata e 0,67mA/lata, respectivamente), sendo que a lata D é ainda um pouco melhor em relação à C. A lata A apresenta valores maiores de corrente em relação às duas primeiras (média = 2,40mA/lata), e a lata B, embora com valor médio ligeiramente inferior ao da lata A (média = 2,19mA/lata), apresenta uma distribuição bastante desuniforme e também a existência de latas com maior porosidade em relação às restantes.

Esses resultados parecem estar relacionados com a camada seca de verniz na região deagrafagem das latas.

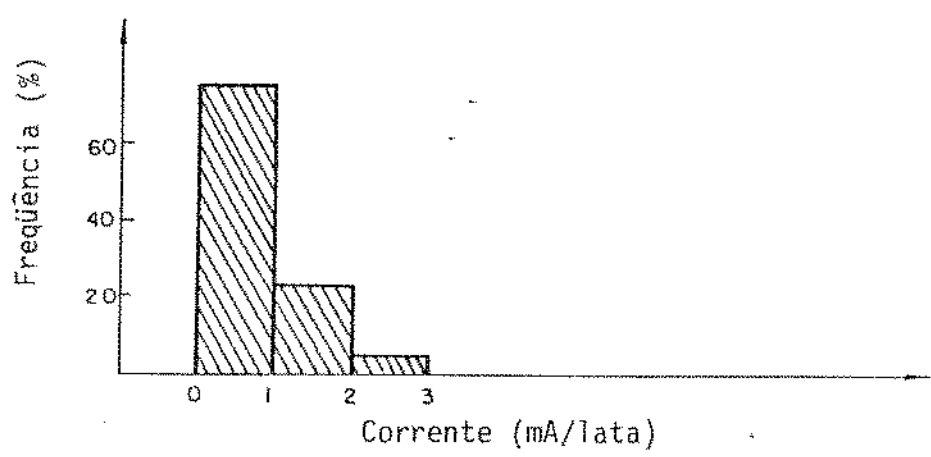
A Figura 38 apresenta os resultados de porosidade dos fundos 1 (latas A e B) e 2 (latas C e D). Embora os valores de corrente sejam relativamente baixos, deve-se observar que se referem a uma área



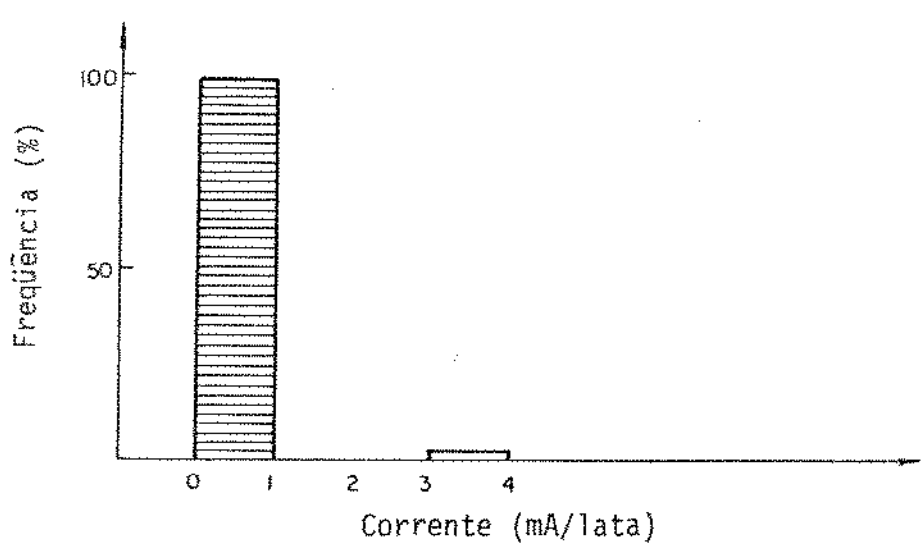
Lata A - $\bar{X} = 2,40$
 $s = 1,06$



Lata B - $\bar{X} = 2,19$
 $s = 2,14$



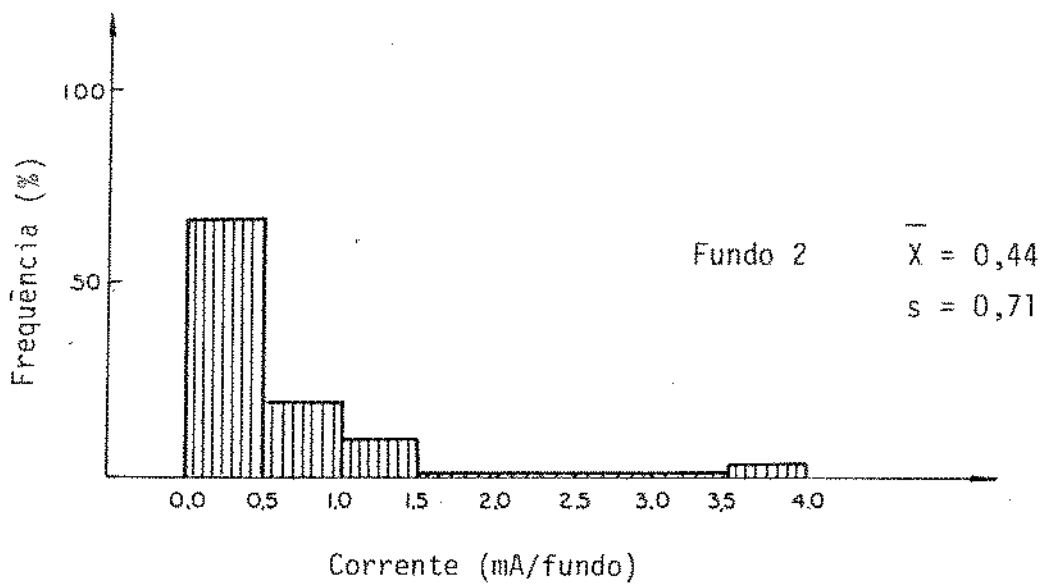
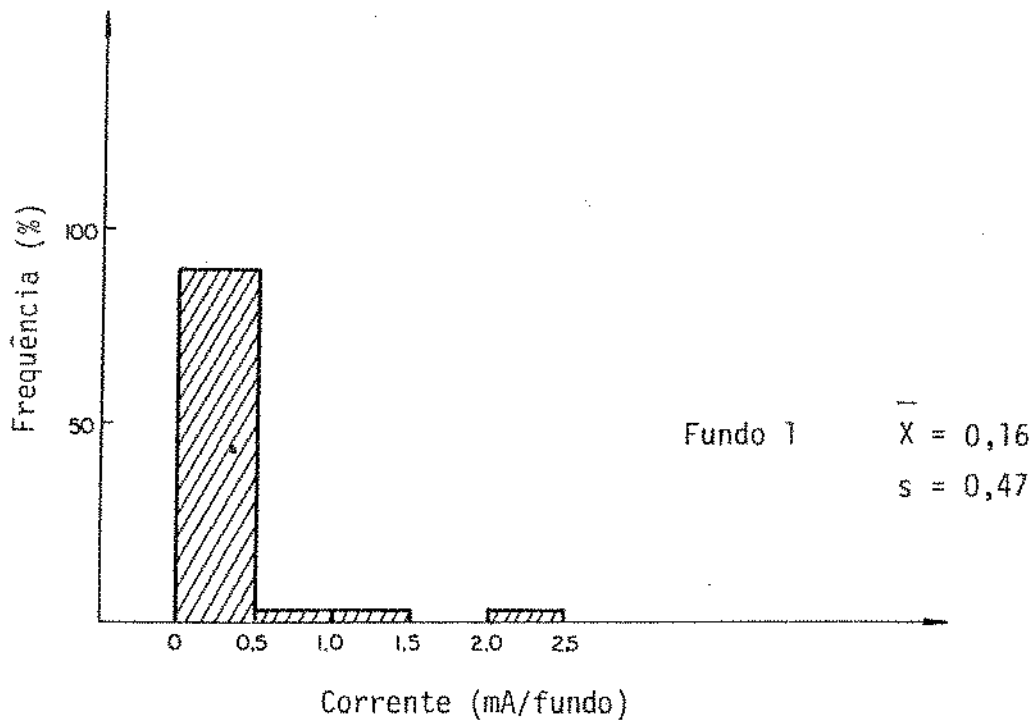
Lata C - $\bar{X} = 0,67$
 $s = 0,62$



Lata D - $\bar{X} = 0,25$
 $s = 0,52$

\bar{X} = média em mA/lata
 s = desvio-padrão em mA/lata
 Área (corpo + tampa) = 260dm²

FIGURA 37 - Distribuição das latas A, B, C e D segundo a porosidade do verniz pelo "Waco Enamel Rater Test".



\bar{X} = média em mA/fundo
 s = desvio-padrão em mA/fundo
 Área do fundo = 0,34dm²

FIGURA 39 - Distribuição dos fundos 1 e 2 segundo a porosidade do verniz pelo "Waco Enamel Rater Test".

pequena. Comparando-se a porosidade em termos de densidade de corrente ($\text{mA}/\bar{\text{área}}$), verifica-se que esse valor para o fundo 1 ($0,47 \text{ mA}/\text{dm}^2$) é inferior ao do fundo 2 ($1,29 \text{ mA}/\text{dm}^2$) e ao da lata B ($0,85 \text{ mA}/\text{dm}^2$), também em folha cromada.

Ao se analisar os resultados de porosidade do verniz das latas A, B, C e D, de acordo com a especificação da Tabela 1, verifica-se que as latas A, C e D cumprem com a especificação, enquanto a lata B não a satisfaz.

MASSINI *et alii* (61) determinaram a porosidade de verniz em latas de folha-de-flandres para refrigerante, cola e encontraram valores de corrente menores que 1 mA para 69% delas. Os resultados de porosidade das latas C e D concordam com os de MASSINI, o que não ocorreu com a lata A.

Segundo o Metal Containers Committee of the Society of Soft Drink Technologists) (67), embora exista uma correlação geral entre esse teste de porosidade e o desempenho da embalagem, os valores não podem ser usados como uma indicação absoluta do desempenho, uma vez que esse também é afetado por outros fatores não medidos pelo WACO Enamel Rater Test.

Na Tabela 7 são apresentadas as posições de falhas de verniz nas latas. É interessante verificar que a junção da tampa da lata com o corpo é uma região bastante crítica para as latas A e C, fabricadas pelo processo convencional onde, respectivamente, 100% e 80% das latas analisadas apresentaram falhas no verniz. Isso se deve principalmente ao corte nas extremidades da região de soldagem. Por outro lado, para as latas B e D fabricadas com soldagem elétrica, os resultados confirmam que a região crítica é exatamente a agrafagem.

Embora o centro da tampa e a tampa apresentem alta frequên-

TABELA 7 - Frequência de porosidade detectada pelo Waco Test nas diversas posições (*) para as latas A, B, C e D (tampa e corpo).

Amostra	Frequência (%)				
	Centro da Tampa	Tampa	Junção	Corpo	Agrafagem
A	100	30	100	14	4
B	98	44	8	22	64
C	92	66	80	22	4
D	92	30	0	4	40

(*) **Centro da tampa:** corresponde ao ponto central, onde é feita a soldagem do anel (O'ring) pelo lado externo.

Tampa: quaisquer outras posições na tampa com exceção do centro.

Junção: posição correspondente à união da agrafagem (ou costura lateral) com a tampa.

Corpo: qualquer posição no corpo com exceção da agrafagem.

Agrafagem: corresponde à costura lateral do corpo.

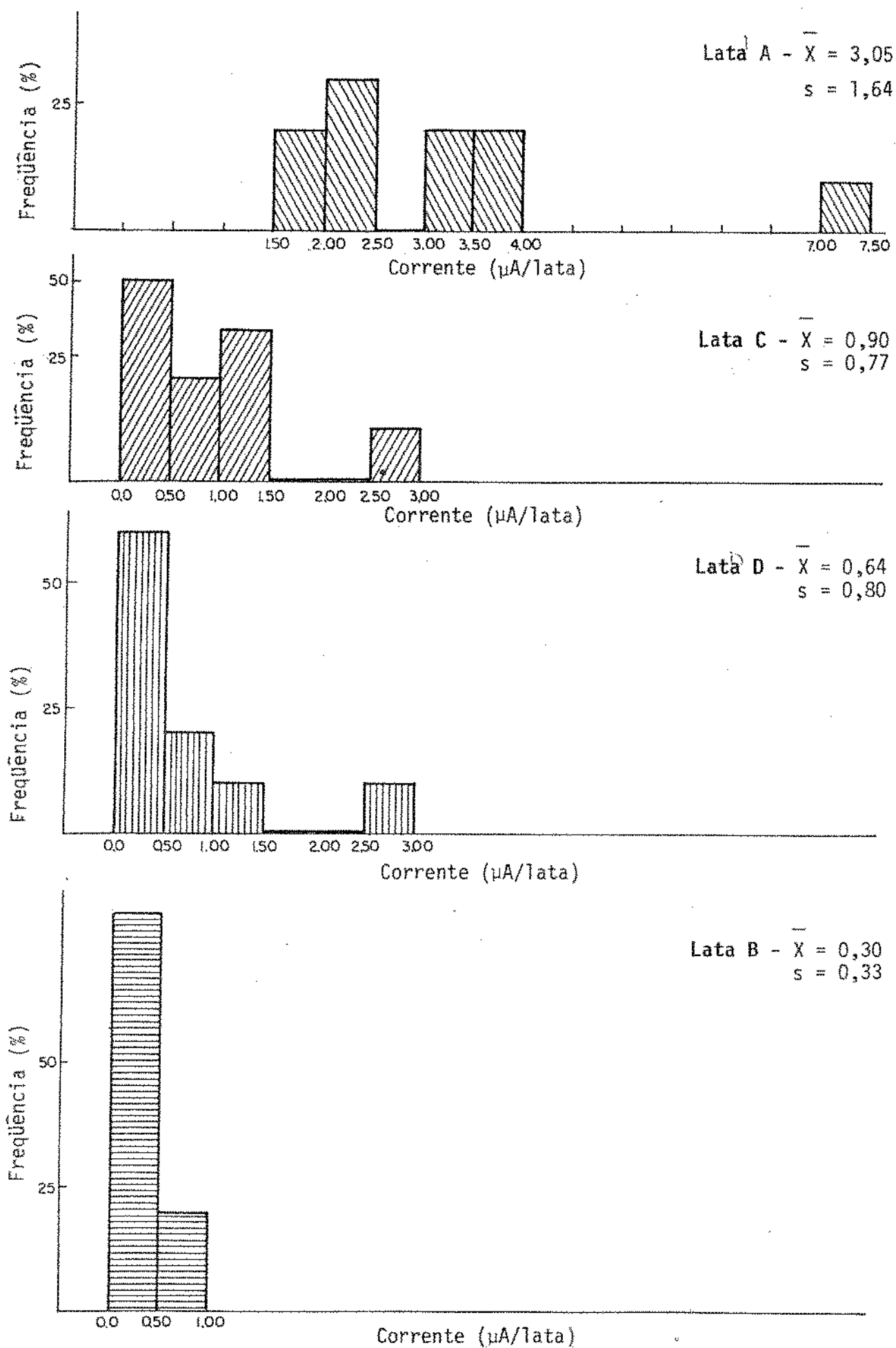
cia de falhas do verniz, esse fato não é relevante, pois durante a estocagem não há contato entre ela e a bebida, uma vez que as latas são posicionadas verticalmente com a tampa para cima havendo pouca possibilidade de interação tampa envernizada/refrigerante e também porque o alumínio não confere sabor à bebida.

A **Figura 39** apresenta os resultados da determinação da porosidade ao aço-base (IEV) para os quatro tipos de latas (corpo e tampa). Nesse caso, a lata **B** deve ser analisada separadamente, por se constituir de um material metálico diferente e o método de análise diferir em relação ao das latas **A**, **C** e **D**. Entre essas, verifica-se um melhor desempenho para as latas **D**, **C** e **A**, respectivamente.

Esses resultados estão de acordo com os de porosidade de verniz pelo WACO TEST. A **Figura 40** apresenta a correlação entre as médias das densidades de corrente encontradas pelo IEV e pelo WACO TEST para as latas **A**, **C** e **D**, a qual é significativa ao nível de probabilidade de 5%.

Na verificação da existência de solventes residuais nas embalagens foram identificados a acetona, o metil etil cetona, o isobutanol e o n-Butanol. Também foram detectados traços de tolueno na amostra **A** e outros solventes, porém em quantidades não mensuráveis.

A **Tabela 8** apresenta a concentração residual de solventes para as diferentes partes das latas **A**, **B**, **C** e **D** e as **Figuras 41 a 43** alguns dos respectivos cromatogramas. Verifica-se que o isobutanol foi o solvente encontrado em maior quantidade no corpo das diversas amostras, no fundo 2 e na região de soldagem das latas **A**, **B** e **C**. A região de soldagem da lata **D** apresentou maior concentração de n-Butanol. A concentração de isobutanol no corpo das latas foi maior em **D**, seguida de **A**, **C** e **B**. A quantidade desse solvente na agrafagem **A** foi quase o dobro da **C**. Em **B** e **D** os valores são menores e similares. Nessas amostras, porém foi



\bar{X} - média em $\mu A/lata$
 s - desvio-padrão em $\mu A/lata$

FIGURA 39 - Distribuição das latas A, B, C e D (corpo e tampa) segundo a porosidade ao aço base (IEV).

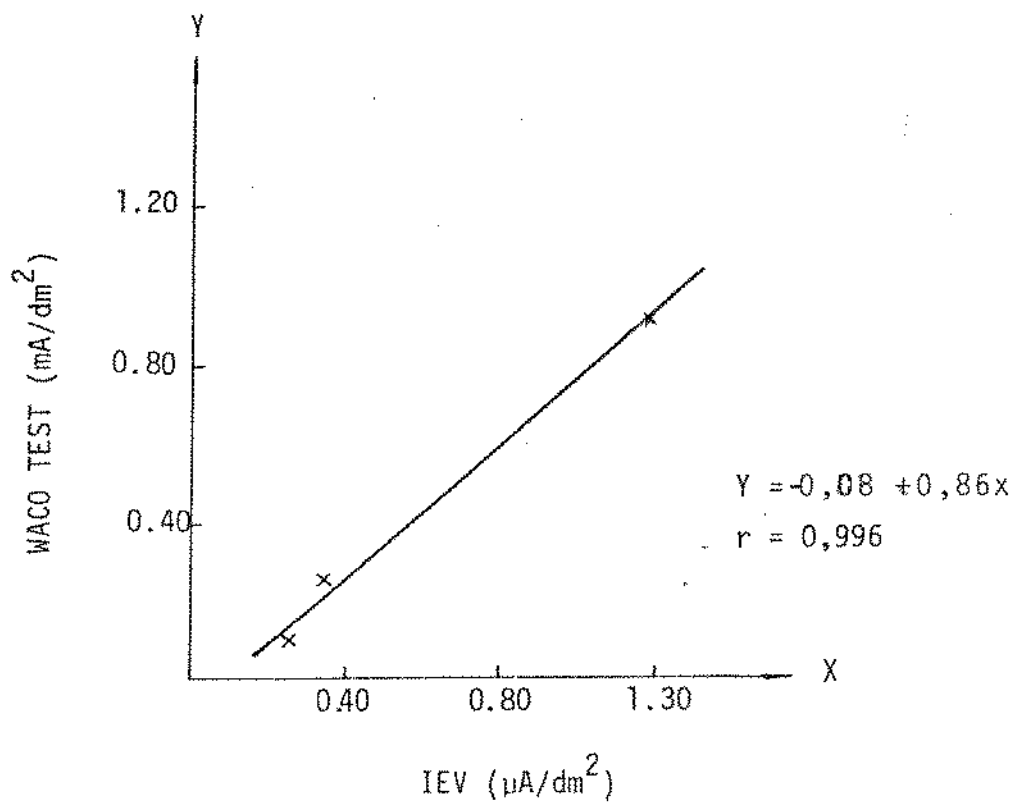


FIGURA 40 - Correlação entre os valores médios de IEV ($\mu\text{A}/\text{dm}^2$) e WACO TEST (mA/dm^2) para as latas A, C e D.

TABELA 8 - Concentração residual de solvente em mg/m²(*)

		Solvente			
		Acetona	Metil etil cetona	Isobutanol	n-Butanol
A	corpo ⁽¹⁾	0,034(2,1)	0,006(0,4)	0,409(25,3)	-
	solta ⁽²⁾	ND	ND	9,825(24,5)	-
	fundo ⁽³⁾	ND	ND	traços	0,569 (5,4)
B	corpo ⁽¹⁾	0,064(4,0)	0,021(1,3)	0,213(13,2)	0,079 (4,9)
	solta ⁽²⁾	ND	ND	1,730(4,3)	0,421 (1,0)
	fundo ⁽³⁾	ND	ND	traços	0,569 (5,4)
C	corpo ⁽¹⁾	0,059(3,7)	0,008(0,5)	0,454(28,1)	-
	solta ⁽²⁾	ND	ND	5,208(13,0)	-
	fundo ⁽³⁾	ND	ND	0,423(4,0)	-
D	corpo ⁽¹⁾	0,081(5,0)	0,008(0,5)	0,786(48,7)	0,255 (15,8)
	solta ⁽²⁾	ND	ND	1,415(3,5)	6,845 (17,0)
	fundo ⁽³⁾	ND	ND	0,423(4,0)	-

1 - média de três determinações

2 - somente uma determinação

3 - média de duas determinações

ND - não detectado

* - Os valores entre parênteses significam a concentração de solvente em µg/L em cada parte da lata considerando o volume de 360mL/lata.

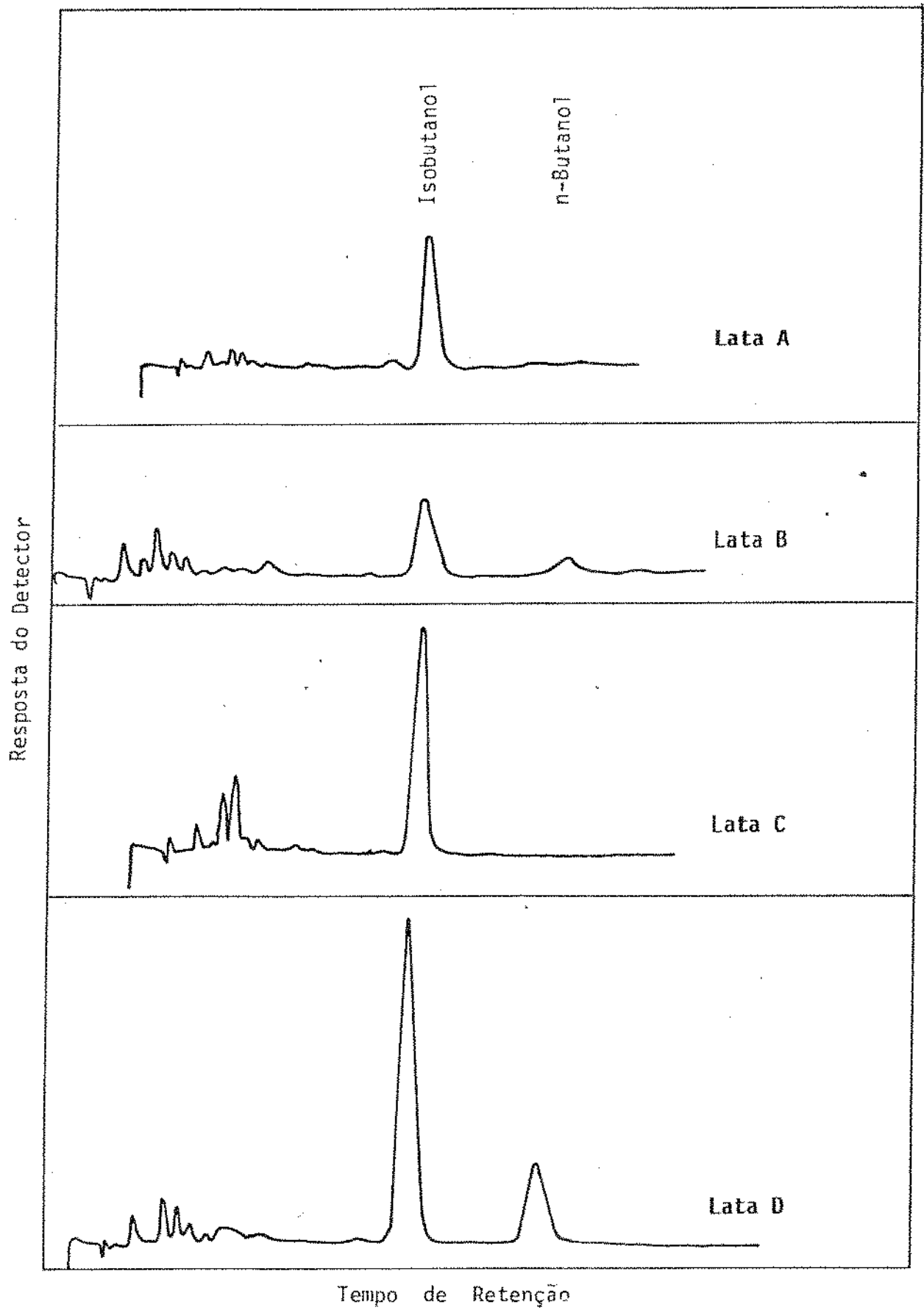


FIGURA 41 - Cromatogramas dos compostos voláteis presentes no verniz interno do corpo das latas A, B, C e D em coluna 10% Carbowax 20M. sobre Chromossorb W (3m X 1/8")

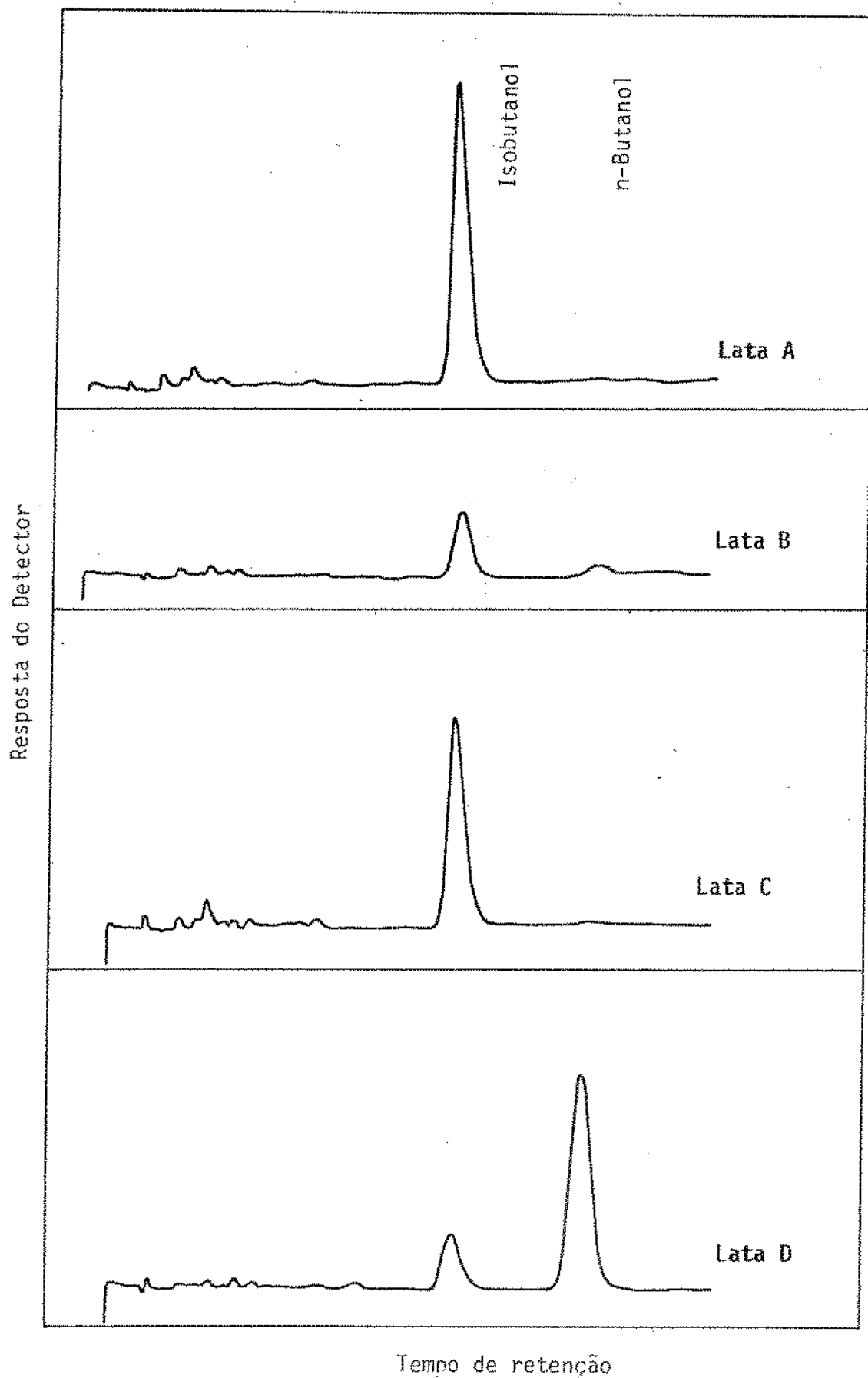


FIGURA 42 - Cromatogramas dos compostos voláteis presentes no verniz interno da região de soldagem das latas A, B, C e D em coluna 10% Carbowax 20M sobre Chromossorb W (3m x 1/8").

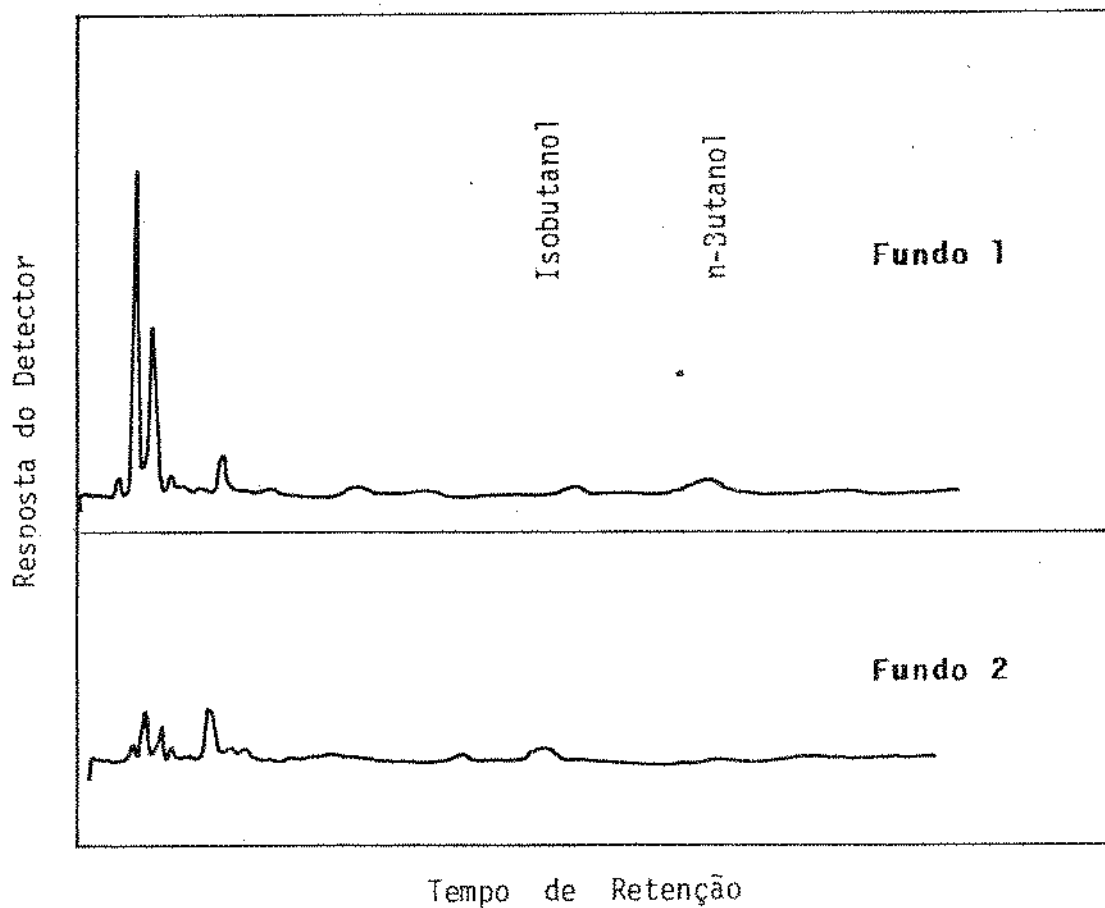


FIGURA 43 - Cromatogramas dos compostos voláteis presentes no verniz interno dos fundos 1 e 2 em coluna 10% Carbowax 20M sobre Chromossorb W (3m x 1/8").

encontrado o n-Butanol nos corpos e regiões de soldagem, ausente em A e C, sendo que sua concentração na região de soldagem de D foi muito maior que em B (aproximadamente 16 vezes). Nos corpos, a concentração de n-Butanol foi baixa, sendo que em D foi cerca de três vezes maior que a encontrada em B. O n-Butanol também foi encontrado no fundo 1. As concentrações de acetona e metil etil cetona foram bastante baixas em todos os corpos das latas.

VILLARREAL *et alii* (106) apresentam os "thresholds" de sabor de alguns solventes usados em vernizes. Comparando-se as concentrações de solventes encontrados nas latas A, B, C e D com as apresentadas por esse autor, verifica-se que em nenhum caso esses valores se aproximam do mínimo perceptível sensorialmente.

2. CARACTERIZAÇÃO DO REFRIGERANTE DE LIMÃO "SODA"

A Tabela 9 apresenta os resultados das determinações de pH, ácidos, sólidos solúveis, açúcares redutores e totais, dióxido de enxofre e densidade do refrigerante de limão. A Tabela 10 apresenta a composição de aminoácidos dos refrigerantes acondicionados em garrafa de vidro e em lata. As diferenças encontradas para alguns aminoácidos deve-se provavelmente a erros do método analítico. A presença desses aminoácidos, embora em baixa concentração, confirma a presença de suco natural de limão no refrigerante.

A Figura 44 apresenta os resultados de polarização linear, em função do tempo, para as diversas folhas metálicas, utilizando-se como eletrólito os refrigerantes "soda", "x" e "y" e a solução cítrica a pH 4.

Verifica-se que os materiais das latas A e D não apresentam desempenho diferente entre si e nem com respeito à agressividade do refrigerante de limão, sendo que a RP atinge um valor constante em torno de $270 \text{K}\Omega \text{cm}^2$. A folha-de-flandres da lata C apresentou um de-

TABELA 9 - Resultados das análises químicas do refrigerante de li-
mão.

DETERMINAÇÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO
pH ⁽¹⁾	3,37	0,10
Acidez (g ácido cítrico/100mL bebida) ⁽¹⁾	0,14	0,01
Sólidos Solúveis ⁽¹⁾ (° Brix)	11,52	0,00
Açúcares totais ⁽²⁾ (g/100mL)	10,89	0,06
Açúcares redutores ⁽²⁾ (g/100mL)	2,65	0,04
Dióxido de enxofre ⁽²⁾ (mg/L)	0,40	0,01
Densidade ⁽¹⁾ (g/cm ³)	1,040	0,000

(1) Resultado de cinco determinações.

(2) Resultado de duas determinações.

TABELA 10 - Composição em aminoácidos (em $\mu\text{mol}/100\text{mL}$) no refrigerante de limão acondicionado em lata e garrafa de vidro.

AMINOÁCIDO	GARRAFA	LATA
Lisina	1,2	0,8
Histidina	2,4	2,4
Ácido aspártico	12,4	11,6
Serina	8,8	8,8
Ácido glutâmico	4,0	4,8
Prolina	4,4	4,0
Glicina	1,2	1,2
Alanina	2,8	3,2

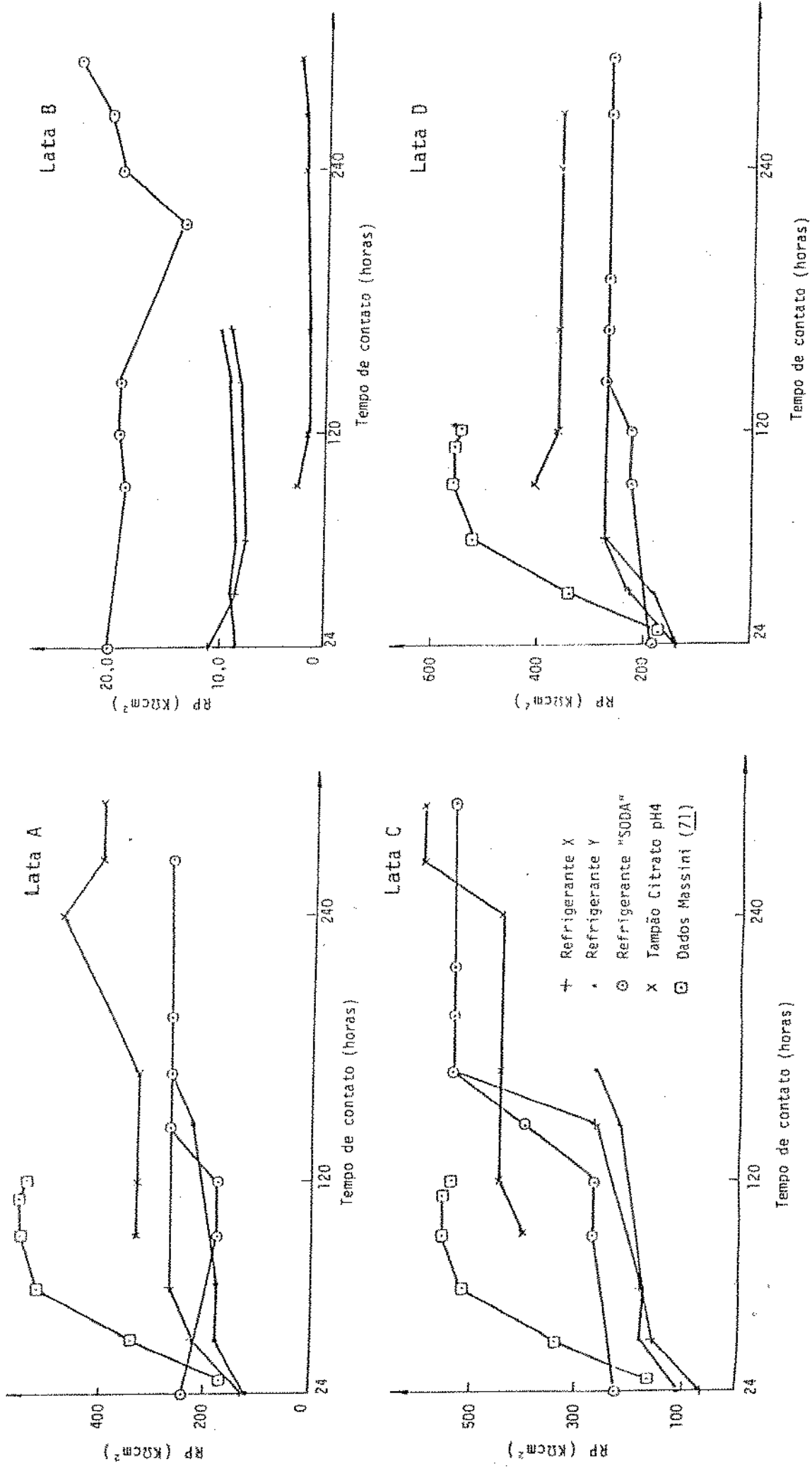


FIGURA 44 - Curvas de resistência à polarização em função do tempo para amostras de corpo das latas A, B, C e D sem verniz em diferentes meios como eletrólito.

sempenho melhor em relação a A e D com a estabilização da RP em torno de $540\text{k}\Omega\text{cm}^2$, e não apresentou diferença em relação a agressividade do refrigerante "X" e "soda". A folha cromada da lata B apresentou valores sensivelmente menores para a resistência a polarização que as folhas-de-flandres e embora não tenha mostrado diferença entre os refrigerantes "X" e "Y" mostrou uma menor agressividade do refrigerante "soda".

A solução cítrica modelo mostrou-se um pouco menos agressiva que os refrigerantes para as folhas-de-flandres e mais agressiva para a folha cromada.

Em resumo, pode-se dizer que não há diferença de agressividade entre os refrigerantes de limão analisados e a folha-de-flandres da lata C apresenta uma maior resistência a corrosão.

MASSINI (62) apresenta valores de RP em função do tempo para folha-de-flandres com o revestimento de estanho utilizado nesse estudo (E2,8/2,8) frente a mesma solução cítrica (Figura 44). Os resultados são bastante semelhantes aos encontrados para a lata C, embora a estabilização da medida tenha se dado mais rapidamente.

3. RESULTADOS DO ESTUDO DE VIDA-DE-PRATELEIRA

As Tabelas 11 a 18 apresentam os resultados da avaliação visual interna (AVI) e sua análise estatística pelo teste de Tukey das diferentes partes dos quatro tipos de latas estocadas a 23°C e as Tabelas 19 a 26 apresentam os mesmos resultados para estocagem a 35°C .

Não foi detectada uma diferença significativa na AVI da tam-

TABELA 11 - Médias da avaliação visual interna da tampa das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/T	B/T	C/T	D/T
0	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
15	1,12a	1,18a	1,00a	1,06a
30	1,06a	1,06a	1,12a	1,00a
62	1,00a	1,00a	1,06a	1,00a
90	1,06a	1,00a	1,06a	1,12a
120	1,00a	1,00a	1,00a	1,32a
150	1,06a	1,00a	1,12a	1,00a
180	1,06a	1,32a	1,18a	1,06a
D.M.S. (5%)	0,23	0,33	0,33	0,38

D.M.S.(5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/T - lata A, tampa

B/T - lata B, tampa

C/T - lata C, tampa

D/T - lata D, tampa

TABELA 12 - Médias da avaliação visual interna da tampa das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)							
	0	15	30	62	90	120	150	180
A/T	1,00a	1,12a	1,06a	1,00a	1,06a	1,00a	1,06	1,06a
B/T	1,00a	1,18a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,32a
C/T	1,00a	1,00a	1,12a	1,06a	1,06a	1,00a	1,12a	1,18a
D/T	1,00a	1,06a	1,00a	1,00a	1,12a	1,32a	1,00a	1,06a
D.M.S. (5%)	0,00	0,24	0,19	0,12	0,30	0,37	0,27	0,47

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.
 As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/T - lata A, tampa
 B/T - lata B, tampa
 C/T - lata C, tampa
 D/T - lata D, tampa

TABELA 13 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/F	B/F	C/F	D/F
0	1,06a	1,00a	1,00a	1,00a
15	1,12a	1,18a	1,00a	1,00a
30	1,18a	1,24a	1,00a	1,06ab
62	1,24a	1,12a	1,06a	1,06ab
90	1,06a	1,12a	1,12a	1,06ab
120	1,24a	1,12a	1,24a	1,84c
150	1,12a	1,12a	1,12a	1,30b
180	1,06a	1,06a	1,06a	1,24ab
D.M.S. (5%)	0,43	0,37	0,28	0,29

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/F - lata A, fundo

B/F - lata B, fundo

C/F - lata C, fundo

D/F - lata D, fundo

TABELA 14 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)									
	0	15	30	62	90	120	150	180		
A/F	1,06a	1,12a	1,18a	1,24a	1,06a	1,24a	1,12a	1,06a		
B/F	1,00a	1,18a	1,12a	1,18a	1,06a	1,12a	1,12a	1,06a		
C/F	1,00a	1,00a	1,00a	1,06a	1,12a	1,24a	1,12a	1,06a		
D/F	1,00a	1,00a	1,06a	1,06a	1,06a	1,84b	1,30a	1,24a		
D.M.S. (5%)	0,12	0,34	0,31	0,26	0,26	0,45	0,32	0,24		

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/F - lata A, fundo

B/F - lata B, fundo

C/F - lata C, fundo

D/F - lata D, fundo

TABELA 15 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/C	B/C	C/C	D/C
0	1,24ab	1,06ab	1,12a	1,00a
15	1,00a	1,00a	1,30a	1,12ab
30	1,06ab	1,00a	1,18a	1,12ab
62	1,00a	1,00a	1,24a	1,12ab
90	1,06ab	1,12ab	1,18a	1,36ab
120	1,12ab	1,50b	1,30a	1,44b
150	1,00a	1,32ab	1,44a	1,18ab
180	1,38b	1,36ab	1,36a	1,42ab
D.M.S. (5%)	0,37	0,49	0,50	0,42

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/C - lata A, corpo

B/C - lata B, corpo

C/C - lata C, corpo

D/C - lata D, corpo

TABELA 16 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)							
	0	15	30	62	90	120	150	180
A/C	1,24a	1,00a	1,06a	1,00a	1,06a	1,12a	1,00a	1,38a
B/C	1,06ab	1,00a	1,00a	1,00a	1,12b	1,50a	1,32a	1,36a
C/C	1,12ab	1,30b	1,18a	1,24a	1,18ab	1,30a	1,44a	1,36a
D/C	1,00b	1,12ab	1,12a	1,12a	1,36b	1,44a	1,18a	1,42a
D.M.S. (5%)	0,23	0,24	0,24	0,27	0,27	0,60	0,59	0,49

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.
 As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/C - lata A, corpo

B/C - lata B, corpo

C/C - lata C, corpo

D/C - lata D, corpo

TABELA 17 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 23°C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/S	B/S	C/S	D/S
0	1,00a	1,00a	1,00a	1,06a
15	1,24ab	1,32a	1,32abc	1,06a
30	1,00a	1,30a	1,30abc	1,06a
62	1,18ab	1,70a	1,42abc	1,06a
90	1,18ab	2,06ab	1,18ab	1,00a
120	1,36b	3,40c	2,00cd	1,06a
150	1,30ab	3,60c	1,54bcd	1,00a
180	2,00c	3,20bc	1,78d	1,00a
D.M.S. (5%)	0,31	1,18	0,48	0,22

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/S - lata A, região de soldagem

B/S - lata B, região de soldagem

C/S - lata C, região de soldagem

D/S - lata D, região de soldagem

TABELA 18 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 230C por um período de 180 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)							
	0	15	30	62	90	120	150	180
A/S	1,00a	1,24a	1,00a	1,18ab	1,18a	1,36ab	1,30ab	2,00a
B/S	1,00a	1,32a	1,36c	1,84c	2,06b	3,40c	3,60c	3,20b
C/S	1,00a	1,32a	1,30bc	1,42b	1,18a	2,00b	1,54b	1,78a
D/S	1,06a	1,06a	1,06ab	1,06a	1,00a	1,06a	1,00a	1,00a
D.M.S. (5%)	0,12	0,64	0,26	0,31	0,24	0,83	0,55	1,03

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.
As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/S - lata A, região de soldagem
B/S - lata B, região de soldagem
C/S - lata C, região de soldagem
D/S - lata D, região de soldagem

TABELA 19 - Médias da avaliação visual interna na tampa das latas estocadas a 35°C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/T	B/T	C/T	D/T
0	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
15	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
30	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
49	1,10a	1,00a	1,00a	1,10a
62	1,10a	1,00a	1,10a	1,00a
75	1,10a	1,00a	1,20a	1,00a
90	1,00a	1,00a	1,10a	1,00a
105	1,00a	1,10a	1,00a	1,00a
120	1,00a	1,10a	1,00a	1,00a
135	1,00a	1,10a	1,00a	1,10a
150	1,00a	1,10a	1,00a	1,10a
D.M.S. (5%)	0,26	0,30	0,26	0,26

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/T - lata A, tampa

B/T - lata B, tampa

C/T - lata C, tampa

D/T - lata D, tampa

TABELA 20 - Médias da avaliação visual interna da tampa das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)											
	0	15	30	49	62	75	90	105	120	135	150	
A/T	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a	1,10a	1,10a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
B/T	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a	1,10a	1,10a	1,10a	1,10a
C/T	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a	1,20a	1,20a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
D/T	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a	1,10a	1,10a
D.M.S. (5%)	0,00	0,00	0,00	0,32	0,32	0,32	0,23	0,23	0,23	0,32	0,32	0,32

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/T - lata A, tampa

B/T - lata B, tampa

C/T - lata C, tampa

D/T - lata D, tampa

TABELA 21 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 35°C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/F	B/F	C/F	D/F
0	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
15	1,10a	1,20a	1,10a	1,10a
30	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
49	1,00a	1,00a	1,10a	1,10a
62	1,20a	1,20a	1,10a	1,20a
75	1,20a	1,10a	1,33a	1,10a
90	1,20a	1,10a	1,33a	1,20a
105	1,00a	1,00a	1,20a	1,10a
120	1,00a	1,00a	1,00a	1,33a
135	1,00a	1,00a	1,40a	1,20a
150	1,00a	1,00a	1,20a	1,00a
D.M.S. (5%)	0,30	0,40	0,81	0,65

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/F - lata A, fundo

B/F - lata B, fundo

C/F - lata C, fundo

D/F - lata D, fundo

TABELA 22 - Médias da avaliação visual interna do fundo das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)											
	0	15	30	49	62	75	90	105	120	135	150	
A/F	1,00a	1,10a	1,00a	1,00a	1,20a	1,20a	1,20a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
B/F	1,00a	1,20a	1,00a	1,00a	1,20a	1,10a	1,10a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
C/F	1,00a	1,10a	1,00a	1,10a	1,10a	1,33a	1,33a	1,20a	1,00a	1,40b	1,20a	
D/F	1,00a	1,10a	1,00a	1,10a	1,20a	1,10a	1,20a	1,10a	1,33a	1,20ab	1,00a	
D.M.S. (5%)	0,00	0,60	0,00	0,32	0,45	0,85	0,85	0,32	0,76	0,32	0,23	

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/F - lata A, fundo

B/F - lata B, fundo

C/F - lata C, fundo

D/F - lata D, fundo

TABELA 23 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/C	B/C	C/C	D/C
0	1,20a	1,00a	1,20ab	1,00a
15	1,00a	1,10a	1,00a	1,00a
30	1,10a	1,10a	1,00a	1,20a
49	1,10a	1,10a	1,00a	1,10a
62	1,00a	1,10a	1,10a	1,00a
75	1,00a	1,10a	1,00a	1,20a
90	1,10a	1,00a	1,10a	1,20a
105	1,30a	1,30a	1,60c	1,00a
120	1,20a	1,40a	1,10a	1,30a
135	1,00a	1,10a	1,00a	1,00a
150	1,10a	1,87a	1,50bc	1,20a
D.M.S. (5%)	0,37	1,02	0,34	0,43

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/C - lata A, corpo

B/C - lata B, corpo

C/C - lata C, corpo

D/C - lata D, corpo

TABELA 24 - Médias da avaliação visual interna do corpo das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)										
	0	15	30	49	62	75	90	105	120	135	150
A/C	1,20a	1,00a	1,10a	1,10a	1,00a	1,00a	1,10a	1,30ab	1,20a	1,00a	1,10a
B/C	1,00a	1,10a	1,00a	1,10a	1,10a	1,10a	1,00a	1,30ab	1,40a	1,10a	1,87a
C/C	1,20a	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a	1,00a	1,10a	1,60b	1,10a	1,00a	1,50a
D/C	1,00a	1,00a	1,20a	1,10a	1,00a	1,20a	1,20a	1,00a	1,30a	1,00a	1,20a
D.M.S. (5%)	0,32	0,23	0,32	0,39	0,32	0,32	0,39	0,39	0,68	0,23	1,34

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.
As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/C - lata A, corpo

B/C - lata B, corpo

C/C - lata C, corpo

D/C - lata D, corpo

TABELA 25 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada embalagem.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem			
	A/S	B/S	C/S	D/S
0	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a
15	1,00a	1,10a	1,10ab	1,00a
30	1,10a	2,00abc	1,20ab	1,00a
49	1,00a	1,87ab	1,20ab	1,00a
62	1,20a	1,97abc	1,73b	1,00a
75	1,20a	2,33abcd	1,10ab	1,00a
90	1,00a	2,53abcd	1,30ab	1,10a
105	1,20a	4,33d	1,73b	1,00a
120	1,00a	3,33bcd	1,73b	1,00a
135	1,10a	3,00abcd	1,53ab	1,00a
150	1,20a	4,00cd	1,50ab	1,20a
D.M.S. (5%)	0,37	2,08	0,71	0,26

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/S - lata A, região de soldagem

B/S - lata B, região de soldagem

C/S - lata C, região de soldagem

D/S - lata D, região de soldagem

TABELA 26 - Médias da avaliação visual interna da região de soldagem das latas estocadas a 350C por um período de 150 dias, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5% para cada tempo de estocagem.

Embalagem	Tempo de estocagem (dias)										
	0	15	30	49	62	75	90	105	120	135	150
A/S	1,00a	1,00a	1,10a	1,00a	1,20ab	1,20a	1,00a	1,20a	1,00a	1,10a	1,20a
B/S	1,00a	1,10a	2,00b	1,87b	1,97c	2,33b	2,53b	4,33b	3,33b	3,00b	4,00b
C/S	1,00a	1,10a	1,20a	1,20ab	1,73bc	1,10a	1,30a	1,73a	1,73a	1,53a	1,50a
D/S	1,10a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,10a	1,00a	1,00a	1,00a	1,20a
D.M.S. (5%)	0,23	0,32	0,51	0,81	0,59	0,82	0,57	0,84	0,81	1,43	2,30

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

A/S - lata A, região de soldagem

B/S - lata B, região de soldagem

C/S - lata C, região de soldagem

D/S - lata D, região de soldagem

pa entre as diferentes épocas para as latas A, B, C e D estocadas a 230C (Tabela 11) e também entre os tipos de latas (Tabela 12). Para o fundo das latas não houve diferença significativa entre as épocas de estocagem para A, B e C, enquanto D mostrou diferença aos 120 dias em relação às outras épocas, e aos 150 dias em relação a zero e 15 dias (Tabela 13). Também na comparação entre as amostras, a AVI do fundo da lata D diferenciou-se significativamente de A, B e C aos 120 dias de estocagem a 230C. No entanto, isso não se repetiu para as épocas de 150 e 180 dias, quando não ocorreu diferença significativa entre as diferentes latas (Tabela 14).

Para o corpo da lata A, houve diferença significativa aos 15, 62 e 150 dias de estocagem a 230C em relação a 180 dias. O corpo da lata B diferenciou-se significativamente aos 120 dias de estocagem a 230C em relação às épocas de 15, 30 e 62 dias. Na lata D, a AVI do corpo diferenciou-se aos 120 dias em relação a zero dia de estocagem. O corpo da C não se diferenciou em nenhuma época (Tabela 15). Na avaliação entre as amostras verifica-se diferença significativa nas épocas zero (D em relação a A), 15 (A e B em relação a C) e 90 dias (A em relação a D) (Tabela 16).

Na região de soldagem, as latas A, B e C apresentam diferença significativa entre as épocas (Tabela 17). Para a lata A, houve diferença significativa aos 120 dias em relação a 0 e 30 dias e aos 180 dias em relação a todas as outras épocas. Para a lata B, as épocas de 120, 150 e 180 dias diferenciaram-se de zero, 15, 30 e 62 dias, e a época dos 90 dias em relação a 120 e 150 dias. A lata C apresentou diferenças significativas na AVI da região de soldagem aos 120 dias em relação a zero e 90 dias e aos 180 dias em relação a zero, 15, 30, 62 e 90 dias. Não houve diferenças significativas na AVI da região de soldagem da lata D nas diferentes épocas de estocagem a 230C.

Embora a lata B sō apresente diferença significativa a partir dos 120 dias de estocagem a 230C, verifica-se que a diferença m̃nima significativa (D.M.S.) ao ñvel de 5% de probabilidade ẽ alta (1,18) em comparaçãõ com a D.M.S. das outras latas, e o valor atribuĩdo varia consideravelmente entre as ẽpocas. Isso ẽ confirmado na verificaçãõ da diferença entre as amostras para cada ẽpoca (Tabela 18), onde a lata B se diferencia das outras trẽs em todas as ẽpocas, com exceçãõ de zero e 15 dias de estocagem. Aos 30 dias, verifica-se tambẽm diferença entre A e C e aos 62, 120 e 150, entre C e D.

Na estocagem do produto a 350C, nãõ houve diferença significativa na tampa para as latas A, B, C e D entre as diferentes ẽpocas de estocagem (Tabela 19) e entre as embalagens em cada ẽpoca (Tabela 20). O mesmo ocorreu para a anãlise entre as ẽpocas no fundo das latas (Tabela 21). Na avaliaçãõ entre as amostras, ocorreu diferença significativa no fundo somente aos 135 dias de estocagem da lata C em relaçãõ a A e B (Tabela 22).

Na Tabela 23, verifica-se que a avaliaçãõ do corpo das latas A, B e D nãõ apresentou diferenças entre as ẽpocas, ocorrendo apenas para a lata C aos 105 e 150 dias de estocagem. Quanto a diferença entre as amostras, ocorreu apenas entre as latas C e D aos 105 dias de estocagem (Tabela 24).

A regiãõ de soldagem das latas A e D nãõ apresentou alteraçãõ durante os diversos perĩodos de estocagem. A lata C apresentou diferença aos 62, 105 e 120 dias em relaçãõ a zero dia de estocagem. A lata B apresentou diferença aos 150 dias em relaçãõ as ẽpocas de zero, 15 e 49 dias e aos 105 dias em relaçãõ a zero, 15, 30, 49 e 62 dias (Tabela 25). Tambẽm aqui vale o comentãrio feito para essa lata na estocagem a 230C ou seja, a diferença m̃nima significativa (DMS) tem um valor alto (2,08) e a variaçãõ dos valores atribuĩdos ẽ grande entre as ẽpocas. Na avaliaçãõ entre as amostras, a lata B se diferenciou das outras trẽs praticamente em todas as ẽpo-

cas analisadas a partir dos 30 dias de estocagem, não ocorrendo apenas aos 49 e 62 dias, quando não se diferenciou em relação a C. A lata C se diferenciou de B aos 62 dias (Tabela 26).

Em resumo, a avaliação visual interna permitiu verificar que as tampas e fundos das latas A, B, C e D sofreram muito pouca alteração durante a estocagem a 23°C e 35°C pelos períodos correspondentes. Também o corpo, apesar de ter apresentado diferenças significativas em determinadas épocas, do ponto de vista estatístico, na prática essa variação é muito pequena, como é observado pelos valores numéricos atribuídos. A parte da lata que mais sofreu alteração foi a região de soldagem, principalmente na lata B. A Figura 45 mostra a pontuação da AVI para essa região, em função do período de estocagem nas latas A, B, C e D para as duas condições de temperatura de estocagem.

Verifica-se que a temperatura e a época de estocagem tiveram pouca influência na modificação da aparência interna para as latas A, C e D, sendo que a última praticamente não se alterou durante todo o armazenamento. A região de soldagem da lata B demonstra ter havido alguma influência da temperatura de estocagem e o período de armazenamento modificou decisivamente sua aparência. Essa influência é mais acentuada a partir dos 90 dias.

É importante citar que houve uma grande variabilidade entre as amostras da lata B para um mesmo período de estocagem. A Figura 46 mostra fotografias de três amostras dessa lata aos 150 dias de estocagem a 35°C. Verifica-se a diferença na intensidade de corrosão entre elas.

Esse fato também ficou evidente na determinação da concentração de ferro no refrigerante, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 27 a 30 e Figuras 47 e 48. Verifica-se na Tabela 27, uma diferença significativa na concentração de ferro em determinadas

- lata A
- lata B
- △ lata C
- lata D

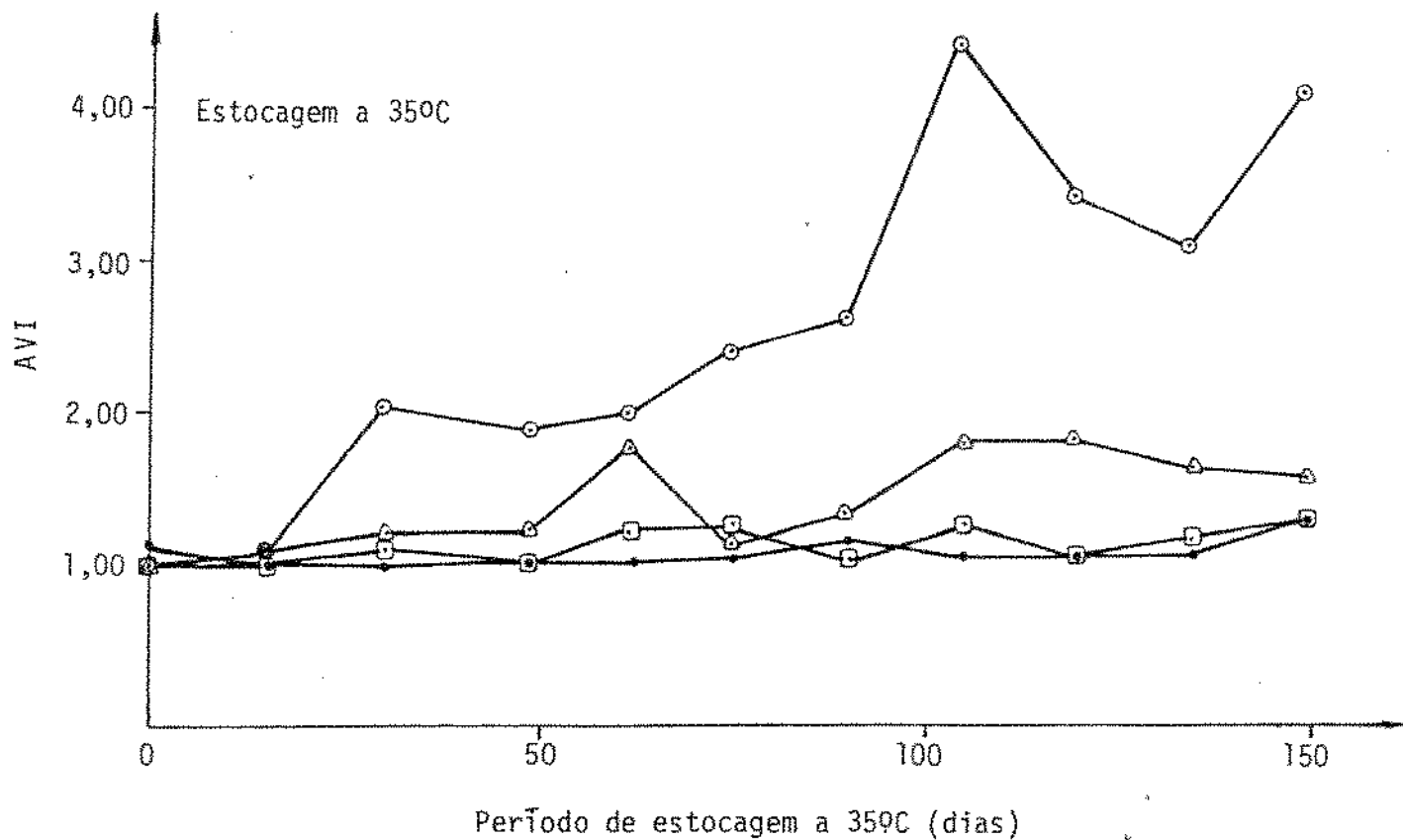
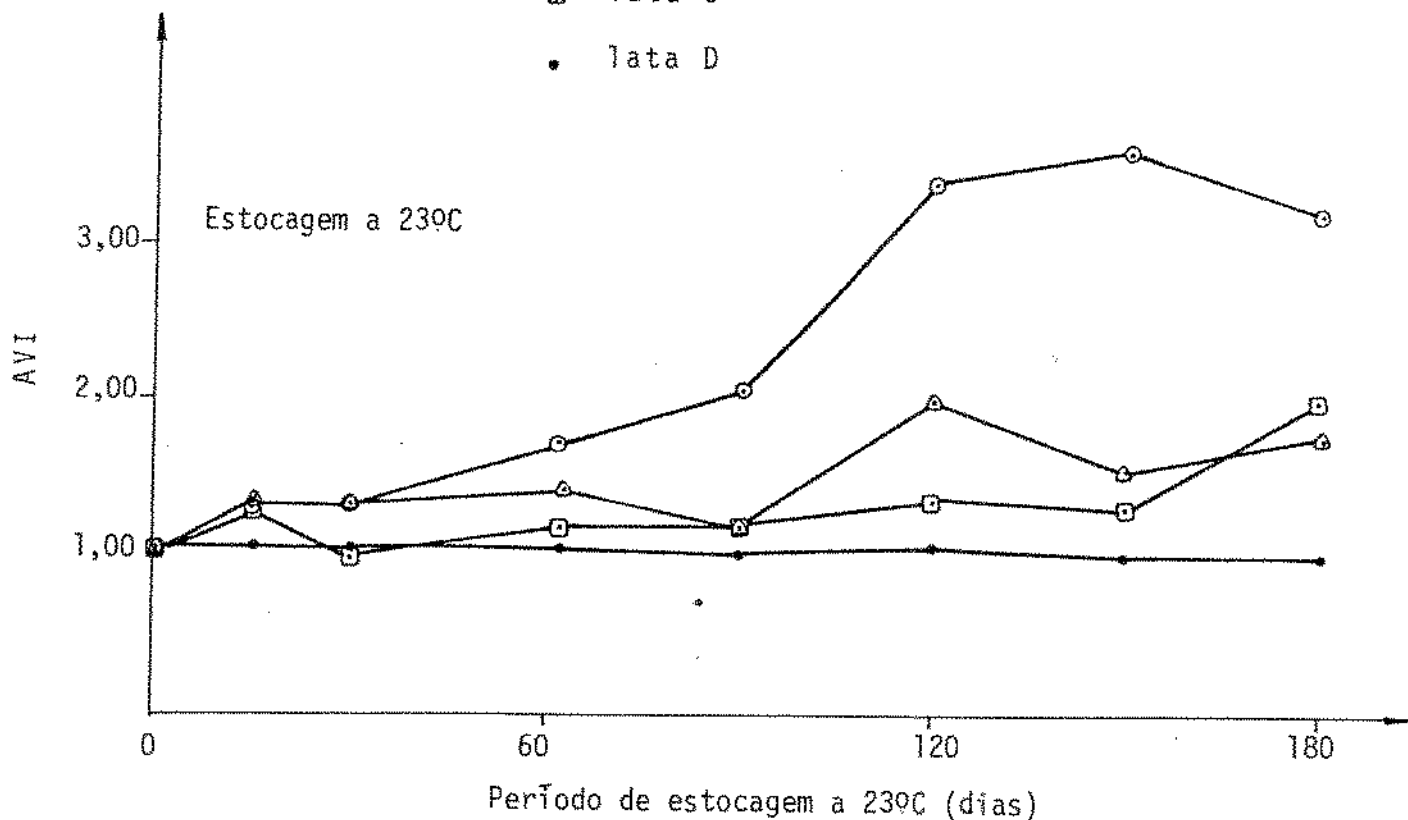


FIGURA 45 - Avaliação visual interna da região de soldagem das latas A, B, C e D em função do período de estocagem a 230C e 350C.

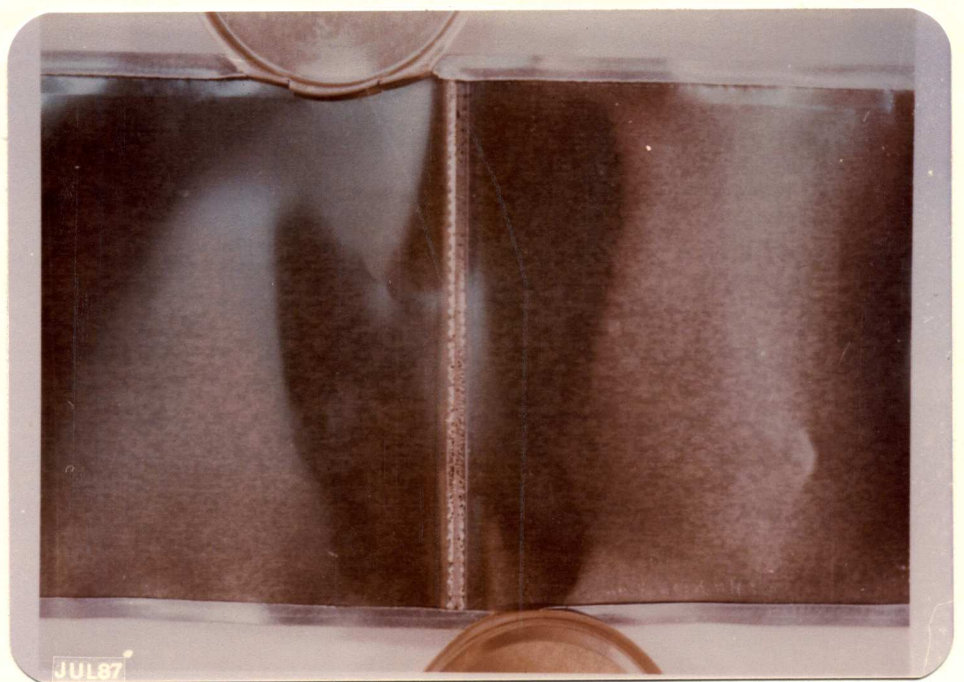


FIGURA 46 - Latas B
aos 150 dias de
estocagem a 35°C.
Diferenças na in-
tensidade de cor-
rosão.

TABELA 27 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA" (ppm) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 23°C, e as comparações entre épocas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Época (dias)	A		B		C		D	
	\bar{X}	s	\bar{X}	s	\bar{X}	s	\bar{X}	s
zero	0,17a	0,01	0,17a	0,03	0,16a	0,01	0,16ab	0,0089
15	0,16a	0,01	0,46a	0,26	0,20ab	0,06	0,15a	0,01
30	0,17a	0,0027	0,57a	0,27	0,16a	0,0055	0,15a	0,02
62	0,22ab	0,04	0,81ab	0,20	0,23ab	0,09	0,20abc	0,02
90	0,24abc	0,05	1,50ab	0,86	0,27ab	0,06	0,23bc	0,03
120	0,37abc	0,12	2,14ab	1,06	0,32b	0,06	0,26c	0,04
150	0,52bc	0,27	4,28b	3,68	0,33b	0,10	0,26c	0,05
180	0,39c	0,04	4,24b	3,48	0,33b	0,09	0,26c	0,07
D.M.S. (5%)	0,21		3,70		0,13		0,07	

\bar{X} - Média de cinco amostras
s - desvio-padrão

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.
As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 28 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA"(1) (ppm) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 230C, e as comparações entre amostras pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Embalagem	Tempo de Armazenamento (dias)							
	0	15	30	62	90	120	150	180
A	0,17a	0,16a	0,17a	0,22a	0,24a	0,37a	0,52a	0,39a
B	0,17a	0,46b	0,57b	0,81b	1,50b	2,14b	4,28b	4,24b
C	0,16a	0,20a	0,16a	0,23a	0,27a	0,32a	0,33a	0,33a
D	0,16a	0,15a	0,15a	0,20a	0,23a	0,26a	0,26a	0,26a
D.M.S. (5%)	0,03	0,25	0,25	0,20	0,79	0,97	3,34	3,15

(1) média de cinco determinações.

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.
As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 29 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA" (1) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 350C, e as comparações entre épocas pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Epoca (dias)	A		B		C		D	
	\bar{X}	s	\bar{X}	s	\bar{X}	s	\bar{X}	s
zero	0,17a	0,01	0,17a	0,04	0,16a	0,01	0,16a	0,01
15	0,18a	0,01	0,50a	0,10	0,18a	0,02	0,16a	0,02
30	0,21a	0,02	1,01a	0,26	0,21ab	0,01	0,15a	0,02
49	0,31a	0,09	1,03a	0,07	0,26ab	0,01	0,22a	0,01
62	0,40a	0,24	2,44a	1,59	0,37abc	0,08	0,18a	0,02
75	0,26a	0,01	2,77a	1,13	0,22ab	0,03	0,20a	0,03
90	0,49a	0,33	1,41a	0,59	0,31abc	0,09	0,21a	0,05
105	0,29a	0,04	1,67a	0,68	0,54c	0,12	0,21a	0,01
120	0,46a	0,25	2,01a	0,76	0,35abc	0,13	0,26a	0,10
135	0,34a	0,08	3,67a	2,82	0,44bc	0,18	0,35a	0,18
150	0,30a	0,03	24,04a	33,74	0,19ab	0,06	0,19a	0,06
D.M.S. (5%)	0,44		33,60		0,26		0,20	

(1) Resultado de três determinações

\bar{X} - média

s - desvio-padrão

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.
As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 30 - Concentrações médias de ferro no refrigerante "SODA"(1) (ppm) para as latas A, B, C e D nas diferentes épocas de estocagem a 350C, e as comparações entre amostras pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Embalagem	Tempo de Armazenamento (dias)										
	0	15	30	49	62	75	90	105	120	135	150
A	0,17a	0,18a	0,21a	0,31a	0,40ab	0,26a	0,49a	0,29a	0,46a	0,34a	0,30a
B	0,17a	0,50b	1,01b	1,03b	2,44a	2,77b	1,41b	1,67b	2,01b	3,67a	24,04a
C	0,16a	0,18a	0,21a	0,26a	0,37ab	0,22a	0,31a	0,54a	0,35a	0,44a	0,19a
D	0,16a	0,16a	0,15a	0,22a	0,18b	0,20a	0,21a	0,21a	0,26a	0,35a	0,19a
D.M.S. (5%)	0,06	0,13	0,34	0,16	2,11	1,47	0,90	0,90	1,07	3,70	49,36

(1) resultado de três determinações.

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

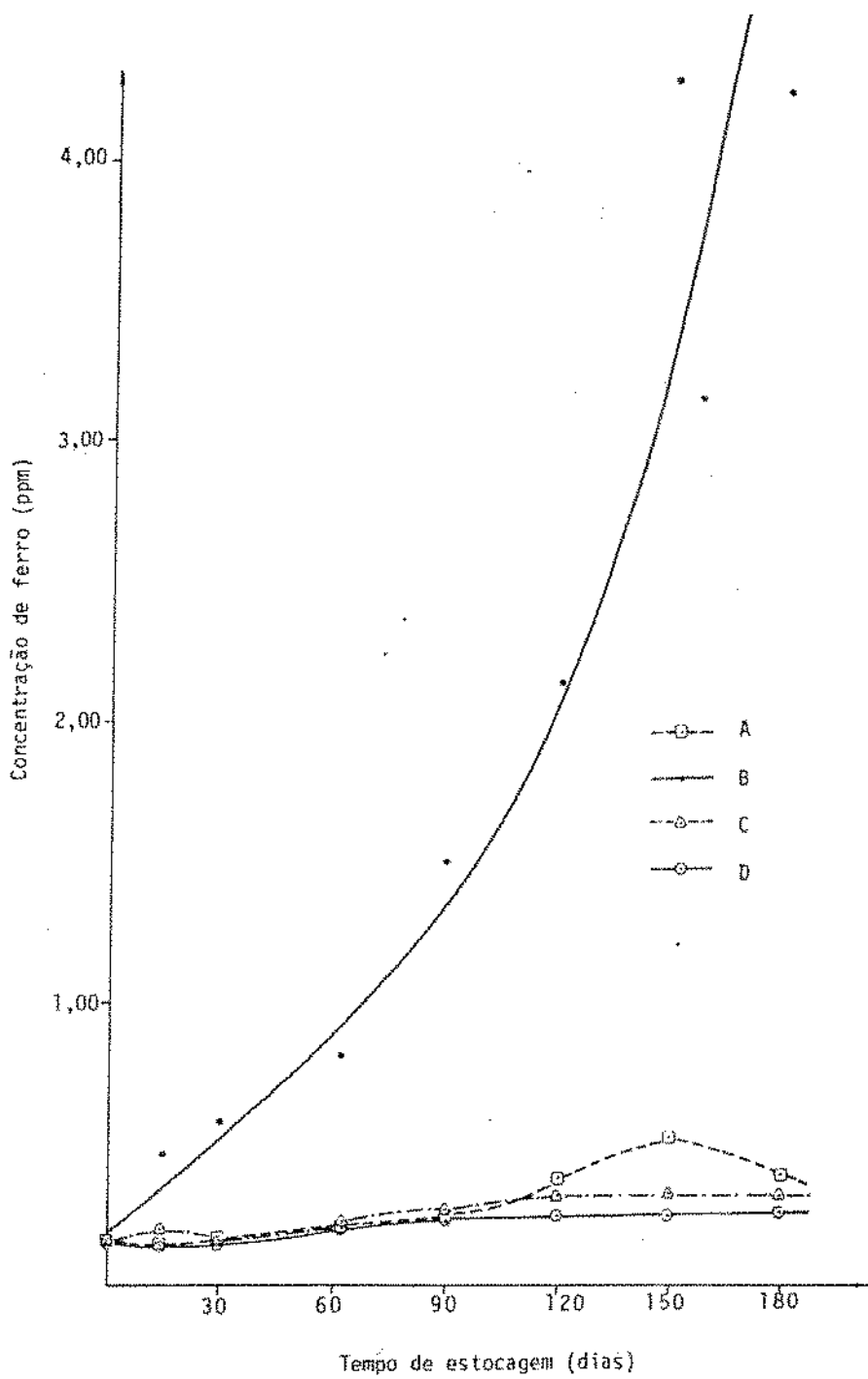


FIGURA 47 - Concentração de ferro no refrigerante "SODA" (ppm) em função do tempo de estocagem a 23°C (dias) para as latas A, B, C e D.

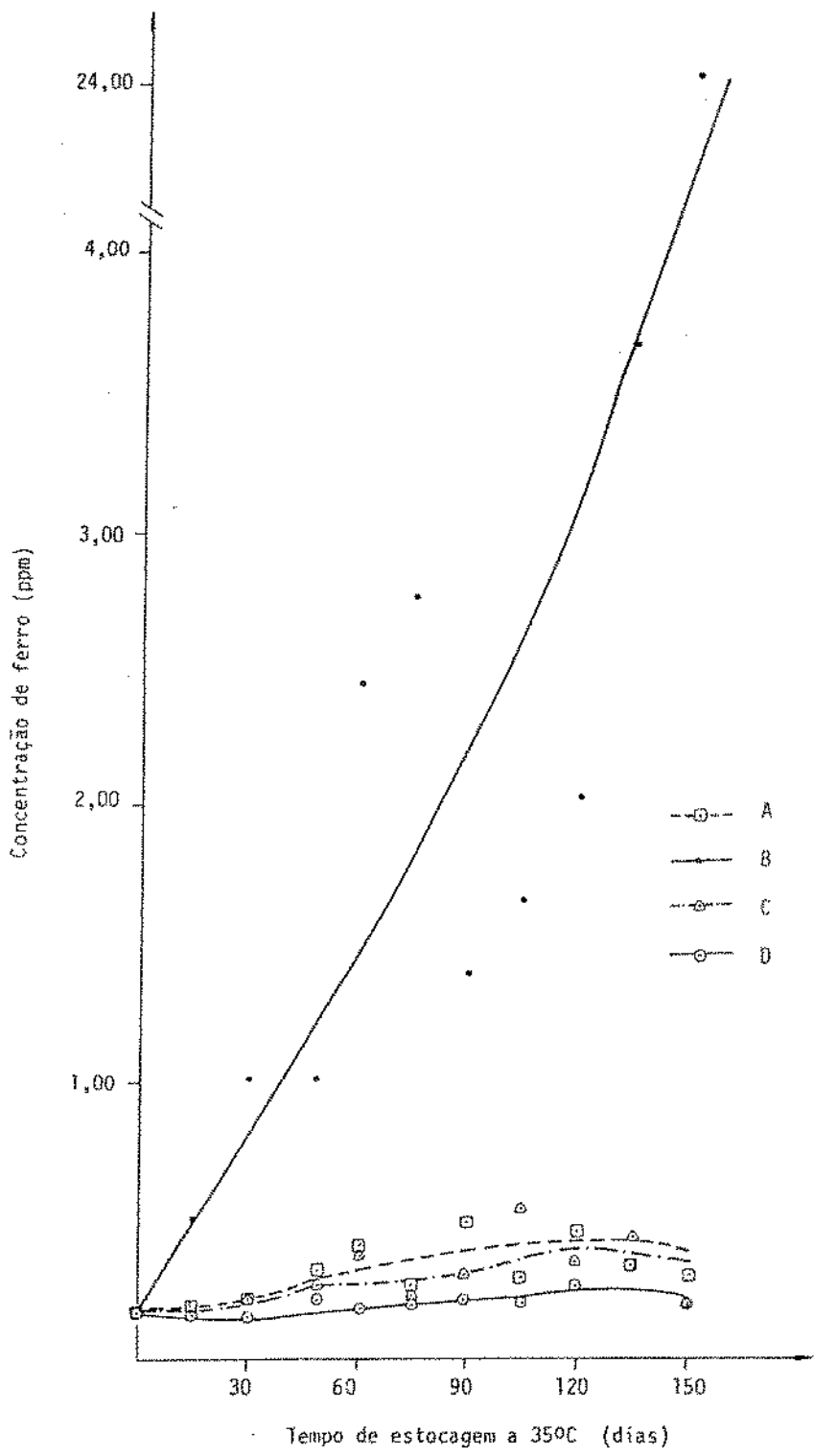


FIGURA 48 - Concentração de ferro no refrigerante "SODA" (ppm) em função do tempo de estocagem a 35°C (dias) para as latas A, B, C e D.

épocas do período de estocagem a 23°C para os 4 tipos de latas. A lata B apresentou concentrações de ferro bastante superiores às outras. A Tabela 28 mostra as diferenças significativas em função do tipo de embalagem. Com exceção do zero dia, a lata B diferenciou-se das restantes em todas as épocas de análise e não há diferença entre A, C e D.

Na Tabela 29, verifica-se que os valores da D.M.S. são altos devido à existência de valores elevados nas amostras individuais, como, por exemplo, a concentração de 67,54ppm de ferro em uma lata B aos 150 dias. A análise estatística fica impraticável, nesse caso. A Tabela 30 apresenta as diferenças na concentração de ferro entre embalagens na estocagem a 35°C. Verifica-se a diferenciação da lata B em relação às restantes, embora aos 135 e 150 dias isso não tenha sido observado devido à variação de resultados entre amostras. Não houve diferença significativa entre A, C e D.

A Figura 47 ilustra as diferenças de desempenho entre as várias latas quanto à corrosão determinada pela migração do ferro para o produto na estocagem a 23°C. As amostras B mostram um desempenho definitivamente inferior em relação às restantes. Embora não haja diferenças significativas, verifica-se um desempenho um pouco melhor de D em relação à C e desta em relação à A. O mesmo fica evidente na estocagem a 35°C (Figura 48).

A Figura 49 mostra a correlação entre a concentração de ferro no produto estocado a 23° e 35°C para a média de todos os valores correspondentes às latas A, C e D em cada época de análise. A lata B foi excluída por se tratar de material metálico diverso (folha cromada). Verifica-se que a temperatura praticamente não influenciou a intensidade de migração de ferro para o produto (não existe diferença significativa entre as médias devido principalmente ao fato de que a intensidade de corrosão foi bastante baixa nas

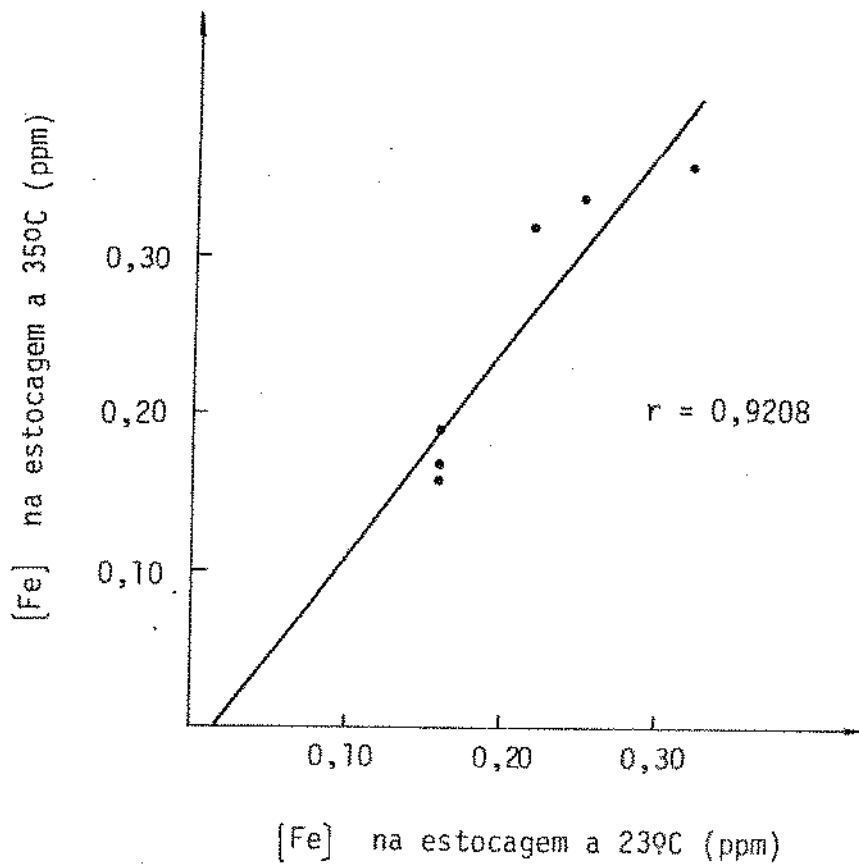


FIGURA 49 - Correlação entre as concentrações de ferro no refrigerante "SODA" nas embalagens A, C e D para as estocagens a 23 e 35°C.

latas A, C e D. Também pode ter contribuído para isso a variabilidade entre as amostras do mesmo tipo de lata e a diferença do sistema de envernizamento na região de soldagem.

Na lata B verifica-se que a temperatura de estocagem teve influência sobre a intensidade de dissolução do ferro e também sobre a variabilidade desses valores entre amostras de uma mesma época de estocagem. Isso deve ser consequência da própria desuniformidade verificada nas amostras desse tipo de lata.

Em termos de vida-de-prateleira da bebida, as latas A, C e D mostraram um bom desempenho quanto à migração de ferro, mesmo aos 180 dias de estocagem a 23°C e 150 dias a 35°C, pois nenhuma delas apresentou níveis de 2ppm de ferro até esse tempo. O refrigerante da lata B deixou de ser comercializável entre 90 e 120 dias de estocagem a 23°C e entre 75 e 90 dias no caso de 35°C. CHIAPPE (23) realizou um teste de estocagem de refrigerante cola acondicionado no mesmo tipo de lata (em folha cromada soldada pelo processo "Conoweld") e encontrou 1,75ppm após 6 meses de estocagem. A temperatura não foi citada.

As concentrações de chumbo, mostradas na Tabela 31 demonstram que foram mantidos baixos níveis médios de Pb no produto durante a estocagem por seis meses, os quais estão abaixo do máximo permitido pela legislação brasileira para refrigerantes (0,20ppm). Convém citar, no estante, que houve caso de amostra da lata C, aos 62 dias a 23°C, cujo refrigerante apresentou concentração de chumbo no limite máximo permitido, provavelmente devido a respingos da solda Sn/Pb, quando da fabricação da lata.

As Tabelas 32 a 38 apresentam os resultados da avaliação sensorial de perfil de sabor do refrigerante de limão para os quatro tipos de lata e para a garrafa de vidro durante a estocagem de zero, 30, 62, 90, 120, 150 e 180 dias a 23°C, respectivamente. A Figu

TABELA 31 - Concentrações médias de chumbo⁽¹⁾ (ppm) no refrigerante de limão "SODA" acondicionado nas embalagens A, B, C, D e G a zero dia e em A e C ao longo do período de estocagem a 23°C e 35°C.

Época (dias)	Embalagem	23°C			35°C		
		zero	62	120	180	62	120
A	<0,02	0,04	<0,02	<0,02	0,04	0,04	<0,02
B	<0,02						
C	<0,02	0,11	<0,02	0,03	0,06	0,05	0,06
D	<0,02						
G	<0,02						

(1) Resultado de três determinações.

TABELA 32 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos a zero dia de estocagem.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	
Aroma	2,07	0,828	2,11	0,717	2,03	0,790	2,12	0,687	2,25	0,882	0,131
Limão	2,45	0,668	2,48	0,754	2,60	0,651	2,54	0,641	2,60	0,754	0,112
Ácido	1,96	0,526	1,96	0,682	1,97	0,618	1,90	0,663	2,08	0,745	0,111
Doce	2,24	0,978	2,29	0,900	2,34	0,992	2,26	0,956	2,27	0,866	0,129
Aguado	0,62	0,554	0,68	0,672	0,60	0,608	0,72	0,770	0,70	0,659	0,098
Metálico	0,04	0,125	0,00	0,000	0,00	0,030	0,01	0,074	0,01	0,045	0,007
Adstringente	0,04	0,171	0,03	0,127	0,06	0,241	0,05	0,190	0,05	0,264	0,039
Amargo	0,00	0,000	0,00	0,000	0,02	0,090	0,03	0,151	0,00	0,000	0,000
Sabor oxidado	0,00	0,000	0,00	0,000	0,01	0,089	0,00	0,000	0,00	0,000	0,000
Outro	0,28	0,688	0,23	0,493	0,21	0,557	0,30	0,650	0,22	0,502	0,075
Gosto remanescente	2,31	0,870	2,29	0,745	2,39	0,985	2,32	0,745	2,27	0,906	0,135

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 33 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 30 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média	
	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO		
Aroma	1,81	0,437	1,81	0,537	1,83	0,488	1,80	0,430	1,86	0,455	0,059	0,04
Limão	2,42	0,679	2,50	0,703	2,38	0,744	2,41	0,633	2,53	0,573	0,074	0,07
Ácido	1,84	0,546	1,92	0,567	1,87	0,540	1,74	0,458	1,84	0,547	0,071	0,05
Doce	2,37	0,625	2,35	0,667	2,30	0,612	2,32	0,700	2,28	0,674	0,087	0,06
Aguado	0,70	0,551	0,68	0,555	0,64	0,555	0,69	0,544	0,60	0,543	0,070	0,05
Metálico	0,02	0,064	0,03	0,099	0,02	0,181	0,04	0,123	0,04	0,165	0,021	0,03
Adstringente	0,11	0,336	0,08	0,311	0,08	0,318	0,06	0,271	0,03	0,076	0,010	0,04
Amargo	0,02	0,066	0,04	0,168	0,02	0,072	0,01	0,054	0,02	0,072	0,009	0,01
Sabor oxidado	0,01	0,091	0,03	0,135	0,09	0,320	0,07	0,218	0,07	0,253	0,033	0,04
Outro	0,44	0,693	0,34	0,638	0,42	0,638	0,40	0,647	0,28	0,574	0,074	0,10
Gosto remanescente	1,94	0,966	1,88	0,950	1,88	1,022	1,85	0,905	1,97	0,974	0,126	0,07

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise da variância multivariada.

TABELA 34 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 62 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	
Aroma	1,64	0,600	1,54	0,638	1,53	0,653	1,48	0,661	1,60	0,597	0,084
Limão	2,12	0,710	2,11	0,705	2,03	0,752	2,02	0,767	2,18	0,703	0,099
Ácido	1,65	0,520	1,57	0,503	1,58	0,454	1,56	0,472	1,59	0,554	0,078
Doce	2,13	0,700	2,08	0,711	2,11	0,802	2,05	0,703	2,13	0,695	0,098
Aguado	0,78	0,597	0,84	0,689	0,87	0,629	0,81	0,618	0,81	0,654	0,092
Melílico	0,08	0,284	0,13	0,399	0,05	0,156	0,14	0,468	0,09	0,262	0,037
Adstringente	0,05	0,179	0,08	0,263	0,04	0,139	0,04	0,142	0,07	0,232	0,033
Amargo	0,07	0,230	0,14	0,534	0,13	0,441	0,07	0,281	0,06	0,206	0,029
Sabor oxidado	0,35	0,801	0,43	0,968	0,22	0,742	0,46	0,965	0,23	0,476	0,067
Ouro	0,39	0,616	0,66	0,976	0,71	1,144	0,52	0,872	0,19	0,502	0,071
Sabor remanescente	2,09	1,050	2,08	0,942	2,06	0,936	1,98	1,041	2,12	0,947	0,134

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise da variância multivariada.

TABELA 35 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 90 dias.

ATRIBUTO	A			B			C			D			G			Semi-amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	
Aroma	1,30	0,712	0,119	1,36	0,725	0,121	1,35	0,712	0,119	1,32	0,698	0,116	1,46	0,735	0,123	0,05
Limão	1,64	0,787	0,131	1,70	0,787	0,131	1,62	0,711	0,118	1,59	0,723	0,120	1,90	0,841	0,140	0,08
Ácido	1,32	0,592	0,099	1,38	0,565	0,094	1,43	0,500	0,100	1,33	0,505	0,101	1,47	0,551	0,092	0,07
Doce	2,04	0,878	0,145	1,98	0,857	0,143	2,07	0,788	0,131	2,04	0,904	0,151	2,10	0,822	0,137	0,08
Aguado	1,29	1,251	0,208	0,93	1,201	0,170	1,29	1,288	0,215	1,06	1,294	0,216	1,04	1,200	0,200	0,18
Metálico	0,15	0,439	0,073	1,08	1,524	0,254	0,18	0,405	0,067	0,26	0,576	0,096	0,28	0,816	0,136	0,15
Sabor adstringente	0,09	0,394	0,051	0,20	0,510	0,085	0,09	0,309	0,052	0,09	0,276	0,046	0,08	0,289	0,048	0,07
Amargo	0,17	0,465	0,078	0,07	0,207	0,034	0,12	0,388	0,065	0,12	0,349	0,058	0,05	0,113	0,019	0,05
Sabor oxidado	0,94	1,567	0,261	0,75	1,282	0,214	0,94	1,706	0,284	0,96	1,576	0,263	0,76	1,553	0,259	0,23
Outro	0,76	1,180	0,197	0,40	0,802	0,134	0,87	1,213	0,202	0,78	1,103	0,169	0,12	0,404	0,067	0,15
Gosto remanescente	2,16	1,132	0,189	2,45	1,118	0,186	2,11	1,115	0,186	2,14	1,244	0,207	2,01	0,984	0,164	0,12

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise da variância multivariada.

TABELA 36 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 120 dias.

ATRIBUTO	A			B			C			D			G			Semi-amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	
Aroma	1,01	0,628	0,146	1,03	0,877	0,155	0,99	0,928	0,164	0,99	0,865	0,153	1,01	0,883	0,156	0,05
Limão	1,29	0,785	0,139	1,16	0,822	0,145	1,29	0,858	0,152	1,11	0,734	0,130	1,18	0,858	0,152	0,08
Ácido	1,24	0,456	0,081	1,18	0,466	0,082	1,20	0,568	0,101	1,19	0,493	0,087	1,32	0,525	0,093	0,06
Doce	1,95	1,227	0,217	1,92	1,127	0,199	1,98	1,184	0,210	1,98	1,144	0,202	1,97	1,241	0,219	0,08
Aquado	1,44	1,083	0,192	1,27	1,356	0,240	1,73	1,768	0,312	1,56	1,465	0,259	1,74	1,591	0,281	0,17
Metálico	0,12	0,297	0,053	2,12	2,095	0,370	0,22	0,748	0,132	0,11	0,329	0,058	0,05	0,209	0,037	0,18
Sabor adstringente	0,29	0,825	0,146	0,57	1,238	0,219	0,28	0,992	0,175	0,32	1,069	0,189	0,28	0,826	0,146	0,13
Amargo	0,25	0,706	0,125	0,18	0,731	0,129	0,35	0,858	0,152	0,50	1,145	0,202	0,17	0,486	0,086	0,15
Sabor oxidado	2,02	1,828	0,323	2,11	1,877	0,332	2,47	1,962	0,345	2,01	1,805	0,319	2,27	2,024	0,358	0,29
Outro	0,62	1,329	0,235	0,46	1,336	0,236	0,84	1,422	0,251	0,88	1,520	0,269	0,40	0,723	0,128	0,26
Gosto remanescente	2,25	1,067	0,189	2,49	1,265	0,224	2,37	1,203	0,213	2,39	1,230	0,217	2,31	1,062	0,188	0,15

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise da variância multivariada.

TABELA 37 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 150 dias.

ATRIBUTO	A			B			C			D			G			Semi-amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	ERRO-PADRÃO	
Aroma	0,90	0,815	0,129	0,86	0,808	0,128	0,90	0,783	0,124	0,95	0,793	0,125	0,96	0,821	0,130	0,06
Limão	1,07	0,851	0,134	1,11	0,783	0,124	1,07	0,818	0,129	1,07	0,825	0,130	1,12	0,792	0,125	0,09
Ácido	1,06	0,508	0,080	1,16	0,629	0,100	1,07	0,540	0,085	1,10	0,531	0,084	1,12	0,544	0,086	0,06
Doce	1,95	0,910	0,144	1,75	0,765	0,121	1,99	0,990	0,157	1,86	1,092	0,173	1,88	0,982	0,155	0,10
Aquado	1,48	1,542	0,244	1,42	1,142	0,180	1,45	1,373	0,217	1,54	1,411	0,223	1,42	1,280	0,202	0,15
Metálico	0,35	0,833	0,132	2,09	2,181	0,345	0,12	0,284	0,045	0,10	0,244	0,039	0,14	0,423	0,067	0,17
Adstringente	0,18	0,390	0,062	0,52	0,897	0,142	0,32	0,785	0,124	0,34	0,820	0,130	0,38	0,841	0,133	0,13
Amargo	0,56	1,325	0,210	0,48	0,832	0,132	0,59	1,356	0,214	0,33	0,758	0,120	0,18	0,513	0,081	0,13
Sabor oxidado	2,49	1,867	0,295	1,62	1,816	0,287	1,92	1,638	0,259	2,32	1,834	0,290	1,89	1,851	0,293	0,30
Outro	1,04	1,632	0,258	0,57	1,190	0,188	1,09	1,820	0,288	1,18	1,755	0,278	0,46	0,918	0,145	0,27
Gosto remanescente	2,42	1,574	0,249	3,32	1,482	0,234	2,38	1,451	0,230	2,46	1,278	0,202	2,25	1,274	0,201	0,17

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise da variância multivariada.

TABELA 38 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 23°C por um período de 180 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média					
	MÉDIA	DESVIO- -PADRÃO	ERRO- -PADRÃO	MÉDIA	DESVIO- -PADRÃO	ERRO- -PADRÃO	MÉDIA	DESVIO- -PADRÃO	ERRO- -PADRÃO	MÉDIA		DESVIO- -PADRÃO				
Aroma	0,69	0,598	0,109	0,60	0,600	0,110	0,72	0,678	0,124	0,61	0,557	0,102	0,63	0,530	0,097	0,06
Limão	0,85	0,830	0,152	0,79	0,782	0,143	0,92	0,833	0,152	0,91	0,763	0,139	0,88	0,660	0,120	0,09
Ácido	1,21	0,426	0,078	1,18	0,490	0,089	1,27	0,539	0,098	1,17	0,575	0,105	1,26	0,445	0,081	0,06
Doce	1,81	0,687	0,125	1,61	0,793	0,145	1,68	0,684	0,125	1,76	0,707	0,129	1,81	0,692	0,126	0,08
Aguado	1,70	1,604	0,293	1,50	1,638	0,299	1,99	1,771	0,323	2,26	1,755	0,320	1,75	1,811	0,331	0,23
Metálico	0,27	0,724	0,132	2,85	2,084	0,381	0,06	0,130	0,024	0,08	0,243	0,044	0,22	0,618	0,113	0,16
Astringente	0,06	0,125	0,023	0,09	0,246	0,045	0,05	0,090	0,016	0,09	0,254	0,046	0,14	0,456	0,083	0,05
Amargo	0,05	0,108	0,020	0,14	0,334	0,061	0,07	0,146	0,027	0,04	0,090	0,016	0,08	0,154	0,028	0,04
Sabor oxidado	1,64	1,716	0,313	1,39	1,708	0,312	1,76	1,923	0,351	2,18	2,107	0,385	1,89	1,653	0,302	0,23
Outro	0,72	1,491	0,272	0,33	1,087	0,198	0,67	1,556	0,284	0,69	1,492	0,272	0,57	1,425	0,260	0,25
Gosto remanescente	2,18	1,542	0,282	2,92	1,692	0,309	2,17	1,629	0,298	2,18	1,519	0,277	2,23	1,585	0,289	0,13

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise da variância multivariada.

ra 50 mostra a variação com o tempo de estocagem da intensidade percebida para os atributos limão, metálico e oxidado, que sofreram maior alteração para os diversos tratamentos.

O refrigerante "soda" apresentou uma perda no aroma e sabor de limão e ácido com o aumento do tempo de estocagem, enquanto o sabor aguado aumentou. Para o sabor doce ocorreu uma ligeira diminuição de intensidade. O sabor metálico sofreu um acréscimo para a lata B, a partir dos 62 dias e o sabor oxidado, correspondente à de gradação de compostos aromáticos da bebida (29), passou a ser percebido aos 62 dias para as cinco embalagens (Figura 50), e sua intensidade foi aumentada com o aumento do período de estocagem. O atributo "outro" definido pela equipe como um sabor de amêndoa, não desagradável, mas estranho às características da bebida, foi percebido nos cinco tratamentos, acentuando-se aos 62 dias para as latas A, C e D, e aos 120 dias para a garrafa. Na lata B, o aumento da intensidade do sabor metálico provocou a perda de sensibilidade dos provadores ao atributo "outro". Aos 150 dias de estocagem a 23°C, a equipe de provadores classificou os cinco tratamentos como inaceitáveis, em função da intensidade do atributo oxidado.

Foram feitos diagramas de perfil de estrela em folhas de acetato (Figuras 51 a 55), com os resultados da análise de perfil de sabor aos zero a 180 dias de armazenamento para as latas A, B, C e D e garrafa G. Nesses diagramas, cada raio representa a intensidade percebida para um atributo: valores baixos são periféricos e valores altos são centrais. A largura da banda representa o intervalo de confiança da média. Analisando cada um deles, percebe-se como a intensidade de cada atributo variou ao longo dos seis meses de estocagem.

Pode-se visualizar que, para os tratamentos A, C, D e G, as principais modificações ocorridas referem-se à diminuição da intensidade do aroma, sabores de limão, ácido e doce e o aumento de agua

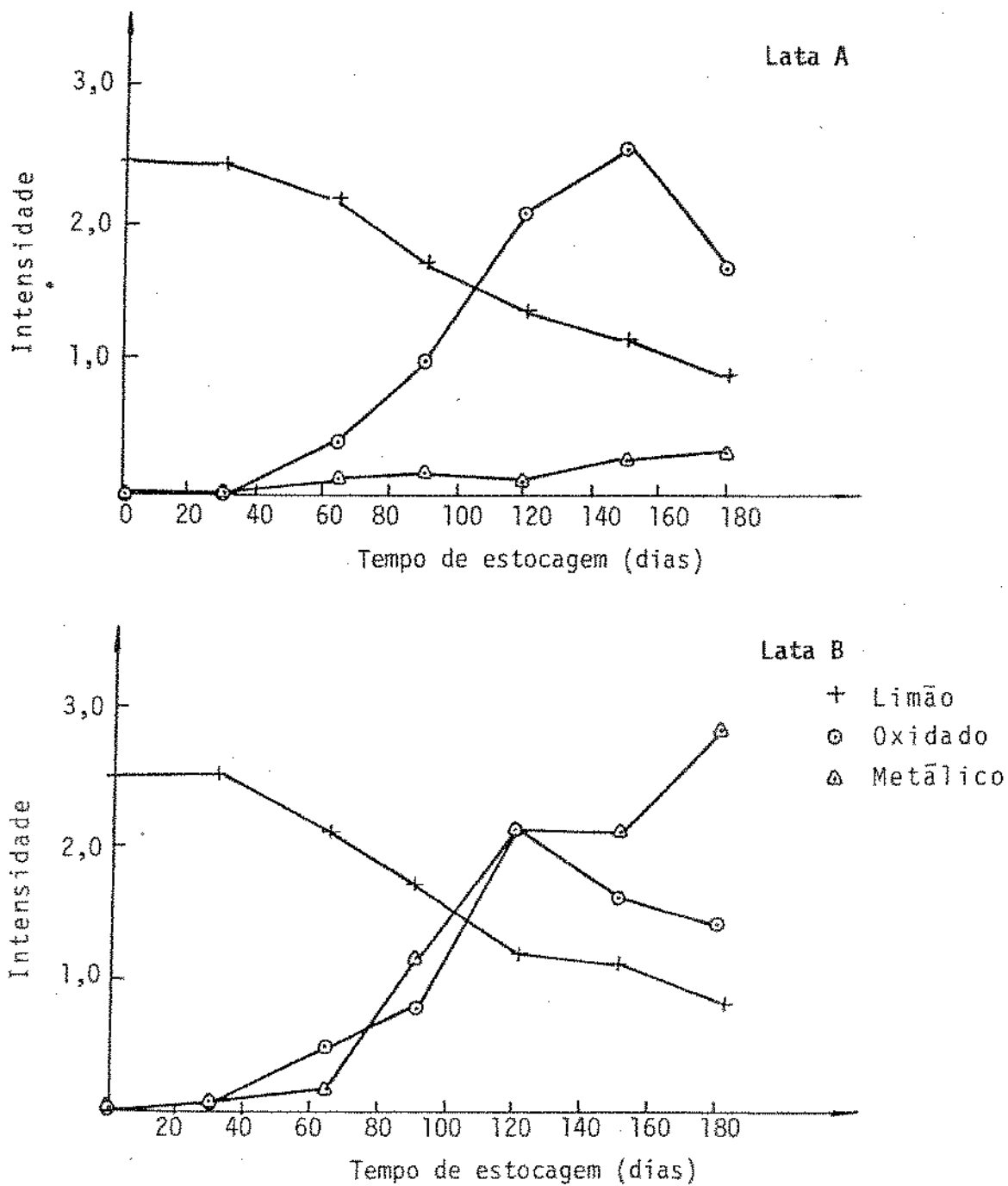
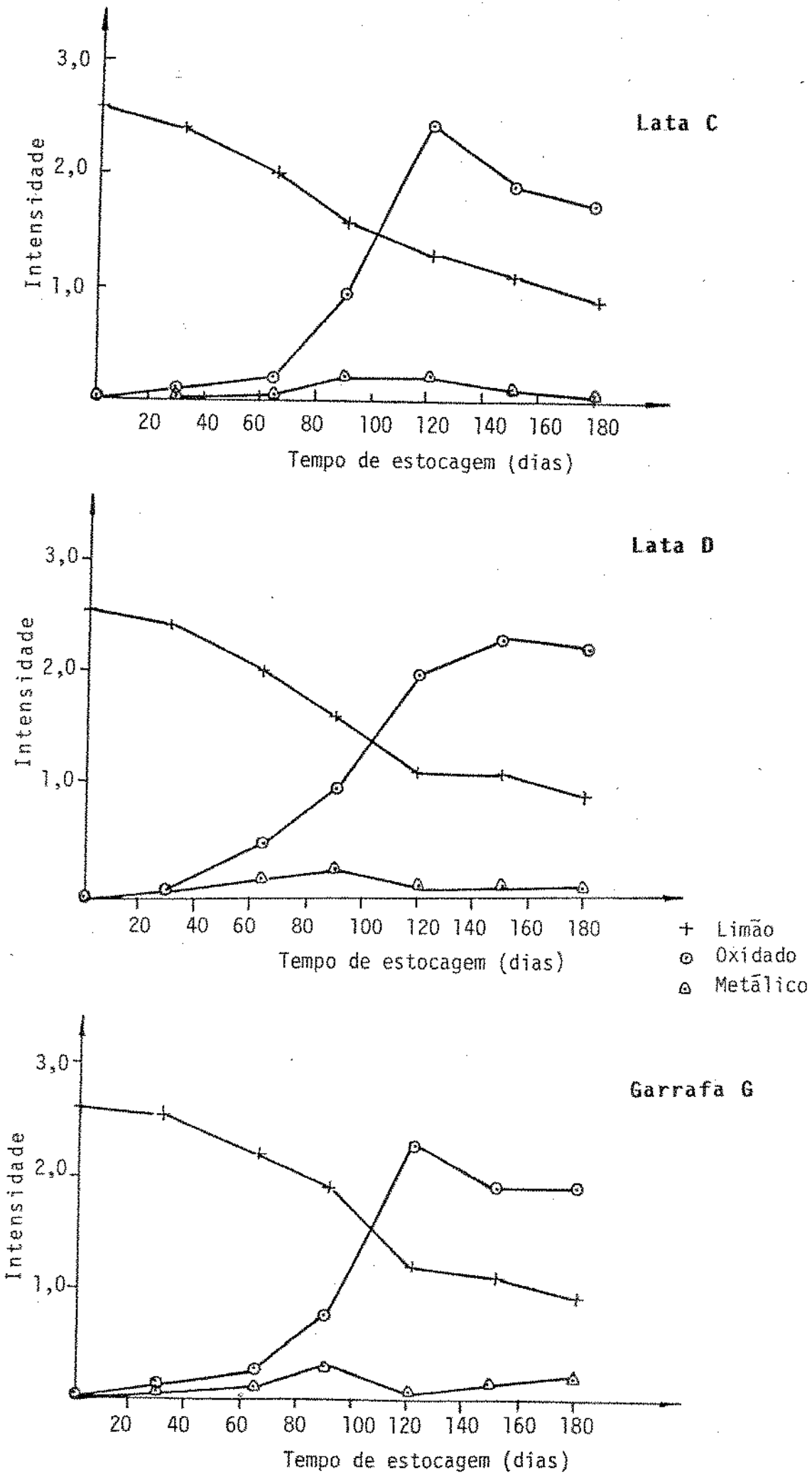


FIGURA 50 - Resultados da avaliação sensorial de perfil de sabor do refrigerante "SODA" quanto aos atributos limão, oxidado e metálico, em função do tempo de estocagem a 23°C para as latas A, B, C e D e garrafa G.

FIGURA 50 - (Continuação)



do e oxidado, enquanto para o tratamento B, soma-se também o aumento acentuado do sabor metálico.

As folhas de acetato permitem a sobreposição dos diagramas, a fim de comparação entre tratamentos. Pouca diferença pode ser observada entre as amostras A, B, C, D e G aos 180 dias de estocagem, com exceção do sabor metálico percebido no refrigerante da lata B.

As Tabelas 39 a 45 apresentam os intervalos de confiança simultâneos para diferenças das médias para os diversos tratamentos e períodos de estocagem. Note-se que dois tratamentos diferem significativamente quando o seu intervalo de confiança simultâneo não inclui o zero. Em geral não houve diferença estatisticamente significativa para os diversos atributos avaliados nas amostras, exceção feita ao atributo metálico para a lata B. Analisando-se as Tabelas 39 a 45, verifica-se que o tratamento B diferenciou-se significativamente dos outros quatro, a partir dos 120 dias de estocagem a 230C para o atributo metálico, sendo que esses não se diferenciaram entre si. O tratamento B também se diferenciou do G aos 150 dias para o gosto remanescente.

Os resultados da análise de perfil de sabor do refrigerante de limão estocado a 350C para os cinco tratamentos encontram-se nas Tabelas 46 a 52, e a análise estatística nas Tabelas 53 a 59. Nesse caso, as alterações são similares às ocorridas com a bebida estocada a 230C, mas de maior intensidade.

A Figura 56 apresenta a intensidade percebida pela equipe de provadores, nas diversas épocas de análise, para os atributos limão, oxidado e metálico no refrigerante "soda" das latas A, B, C e D e garrafa G, estocados a 350C. O atributo "outro" correspondente ao sabor de amêndoa, apresentou-se bem definido aos 30 dias de estocagem a 350C para as quatro latas. Na garrafa, o aumento de sua intensidade foi mais lento, tendo porém, alcançado o mesmo nível dos

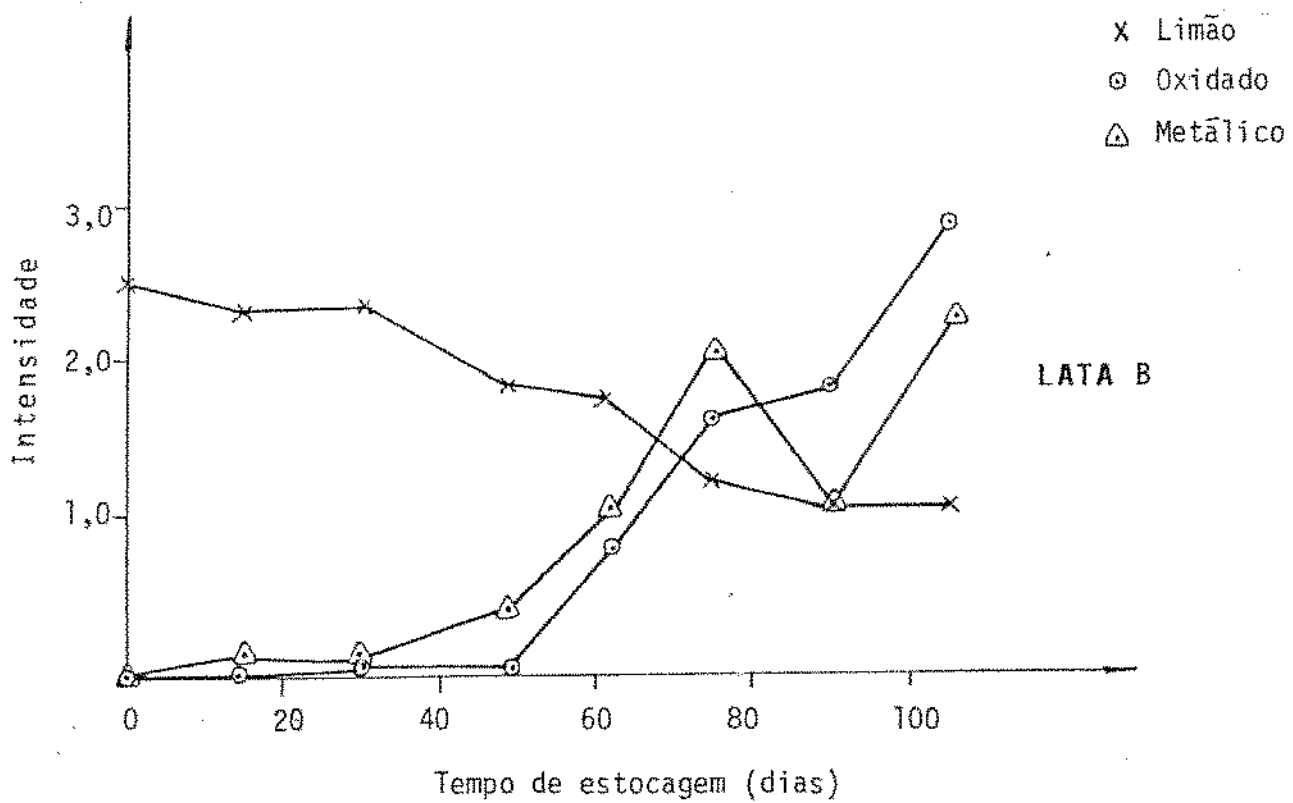
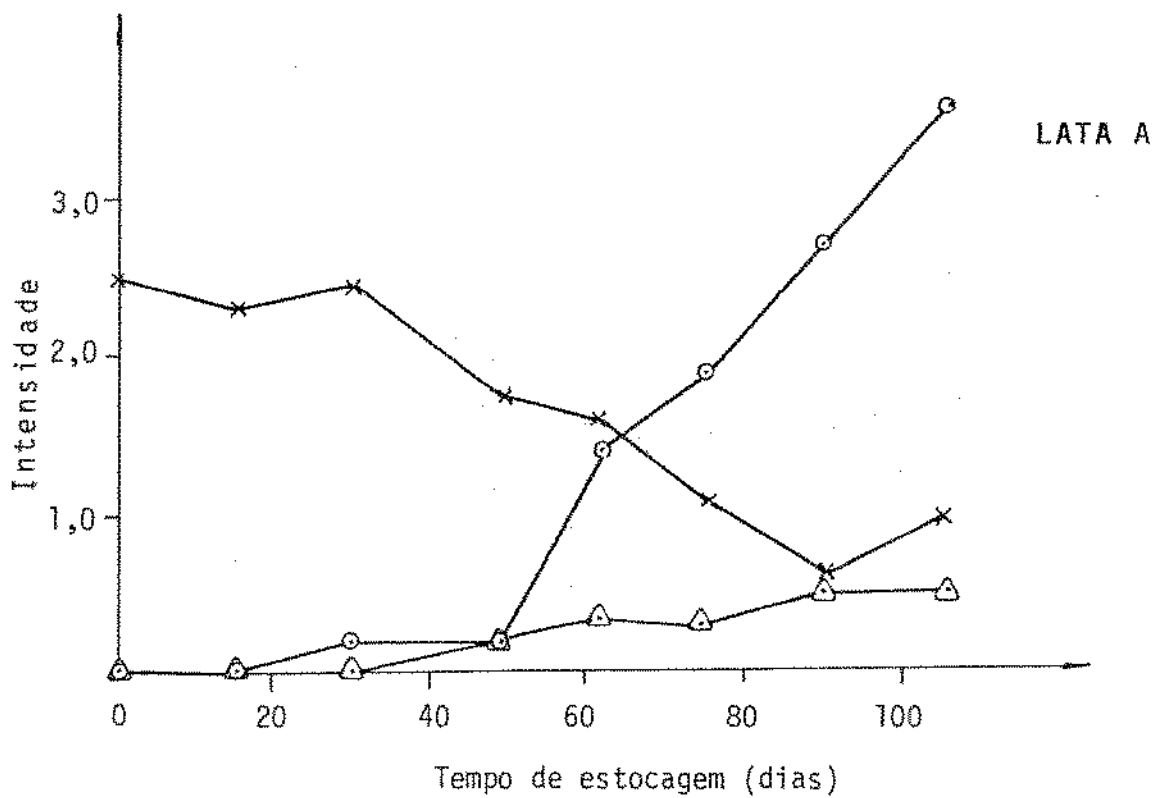
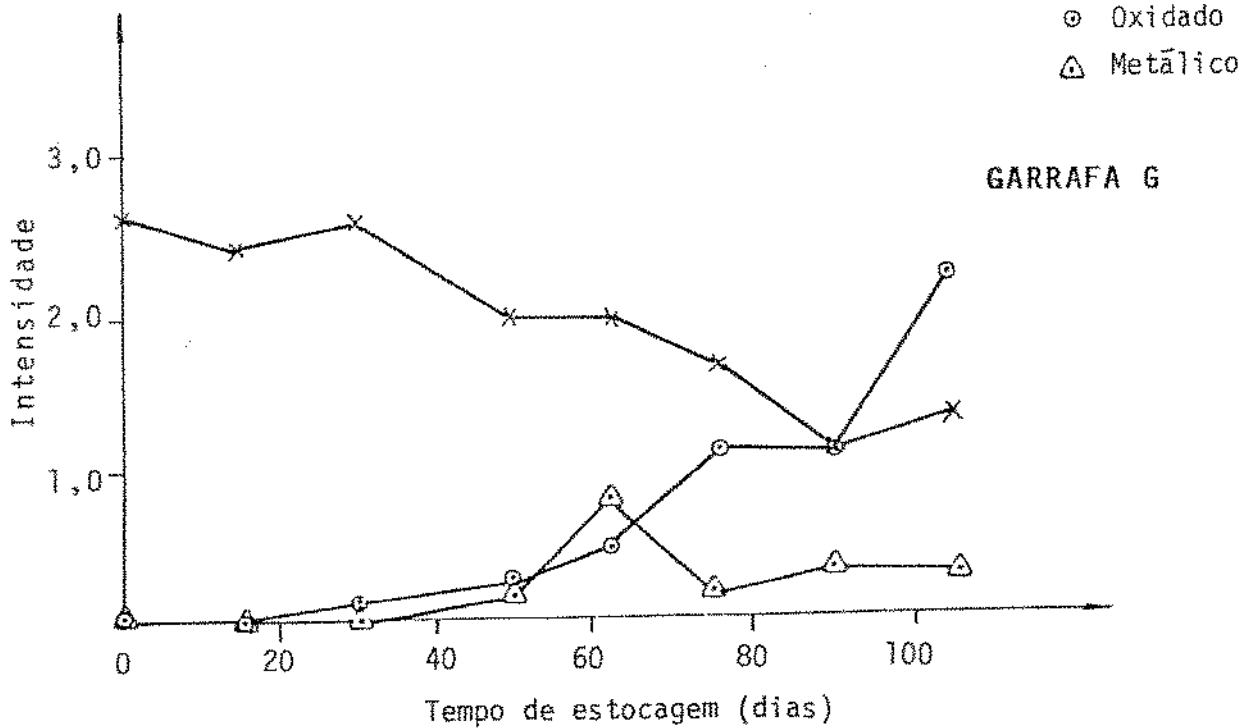
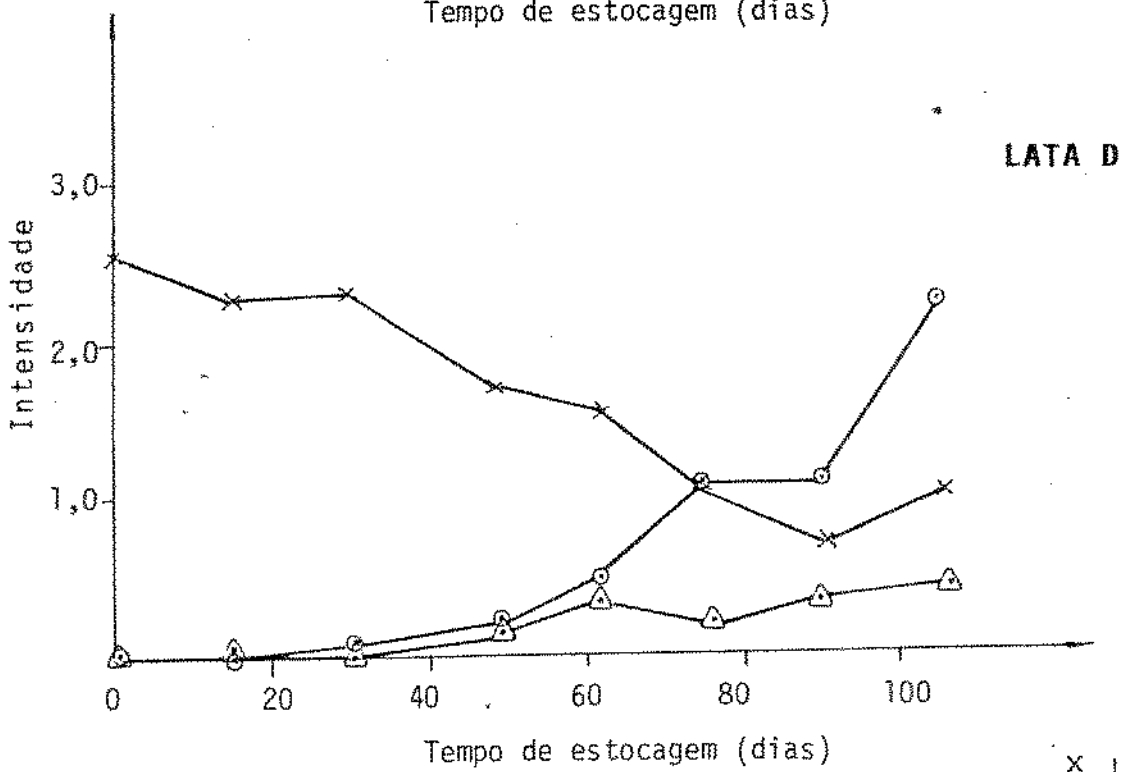
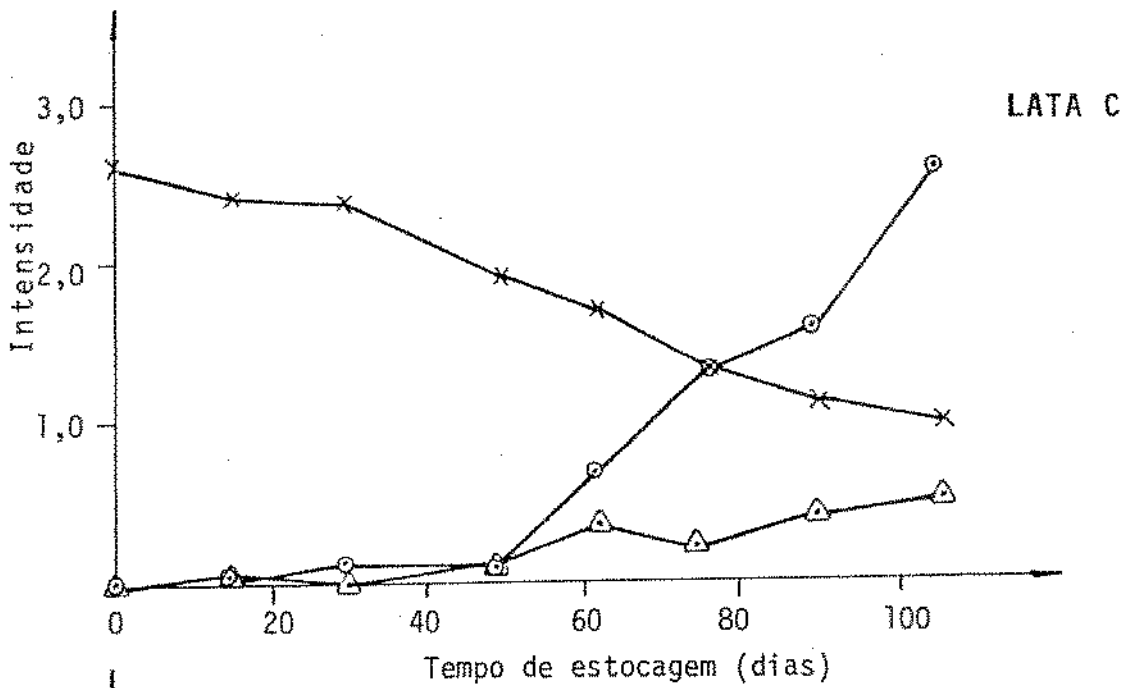


FIGURA 56 - Resultados da avaliação sensorial do perfil de sabor do refrigerante "SODA" quanto aos atributos limão, oxidado e metálico, em função do tempo de estocagem a 35°C para as latas A, B, C e D e garrafa G.

FIGURA 56 - (Continuação)



- x Limão
- o Oxidado
- Δ Metálico

TABELA 39 - Intervalo de 95% de confiança simultânea para diferenças de médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" a zero dia de estocagem.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	-0,04 [±] -0,47	0,04 [±] -0,47	-0,05 [±] -0,47	-0,18 [±] -0,47	0,08 [±] -0,47	-0,01 [±] -0,47	-0,14 [±] -0,47	-0,09 [±] -0,47	-0,22 [±] -0,47	-0,12 [±] -0,47
Limão	-0,03 [±] -0,62	-0,15 [±] -0,62	-0,08 [±] -0,62	-0,14 [±] -0,62	-0,12 [±] -0,62	-0,05 [±] -0,62	-0,11 [±] -0,62	0,07 [±] -0,62	-0,00 [±] -0,62	-0,06 [±] -0,62
Ácido	0,00 [±] -0,40	-0,01 [±] -0,40	0,06 [±] -0,40	-0,12 [±] -0,40	-0,01 [±] -0,40	0,06 [±] -0,40	-0,12 [±] -0,40	0,07 [±] -0,40	-0,11 [±] -0,40	-0,18 [±] -0,40
Doce	-0,04 [±] -0,52	-0,10 [±] -0,52	-0,02 [±] -0,52	-0,02 [±] -0,52	-0,05 [±] -0,52	0,03 [±] -0,52	0,02 [±] -0,52	0,08 [±] -0,52	0,07 [±] -0,52	0,00 [±] -0,52
Aguado	-0,06 [±] -0,38	0,02 [±] -0,38	-0,10 [±] -0,38	-0,08 [±] -0,38	0,08 [±] -0,38	-0,04 [±] -0,38	-0,02 [±] -0,38	-0,12 [±] -0,38	-0,10 [±] -0,38	0,02 [±] -0,38
Metálico	0,04 [±] -0,09	0,03 [±] -0,09	0,02 [±] -0,09	0,03 [±] -0,09	0,00 [±] -0,09	-0,01 [±] -0,09	-0,01 [±] -0,09	0,00 [±] -0,09	0,00 [±] -0,09	0,00 [±] -0,09
Adstringente	0,02 [±] -0,23	-0,01 [±] -0,23	0,00 [±] -0,23	-0,01 [±] -0,23	-0,03 [±] -0,23	-0,02 [±] -0,23	-0,03 [±] -0,23	0,01 [±] -0,23	0,00 [±] -0,23	0,00 [±] -0,23
Amargo	0,00 [±] -0,10	-0,02 [±] -0,10	-0,03 [±] -0,10	0,00 [±] -0,10	-0,02 [±] -0,10	-0,03 [±] -0,10	0,00 [±] -0,10	-0,01 [±] -0,10	-0,02 [±] -0,10	-0,03 [±] -0,10
Sabor oxidado	0,00 [±] -0,05	-0,01 [±] -0,05	0,00 [±] -0,05	0,00 [±] -0,05	-0,01 [±] -0,05	0,00 [±] -0,05	0,00 [±] -0,05	0,01 [±] -0,05	0,01 [±] -0,05	0,00 [±] -0,05
Outro	0,06 [±] -0,66	0,07 [±] -0,66	-0,02 [±] -0,66	0,07 [±] -0,66	0,02 [±] -0,66	-0,08 [±] -0,66	0,01 [±] -0,66	-0,09 [±] -0,66	0,00 [±] -0,66	0,09 [±] -0,66
Gosto remanescente	0,02 [±] -0,49	-0,08 [±] -0,49	0,00 [±] -0,49	0,04 [±] -0,49	-0,10 [±] -0,49	-0,02 [±] -0,49	0,02 [±] -0,49	0,07 [±] -0,49	0,12 [±] -0,49	0,05 [±] -0,49

TABELA 40 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 30 dias.

Atributo	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	0,00 [±] 0,25	-0,01 [±] 0,25	-0,01 [±] 0,25	-0,04 [±] 0,25	-0,02 [±] 0,25	0,02 [±] 0,25	-0,04 [±] 0,25	0,03 [±] 0,25	0,03 [±] 0,25	-0,06 [±] 0,25
Limão	-0,08 [±] 0,40	0,04 [±] 0,40	0,01 [±] 0,40	-0,10 [±] 0,40	0,13 [±] 0,40	0,09 [±] 0,40	-0,02 [±] 0,40	-0,03 [±] 0,40	-0,15 [±] 0,40	-0,12 [±] 0,40
Acido	-0,08 [±] 0,29	-0,02 [±] 0,29	0,10 [±] 0,29	0,00 [±] 0,29	0,06 [±] 0,29	0,19 [±] 0,29	0,08 [±] 0,29	0,12 [±] 0,29	0,02 [±] 0,29	-0,10 [±] 0,29
Doce	0,01 [±] 0,34	0,06 [±] 0,34	0,05 [±] 0,34	0,09 [±] 0,34	0,05 [±] 0,34	0,04 [±] 0,34	0,07 [±] 0,34	-0,01 [±] 0,34	0,02 [±] 0,34	0,03 [±] 0,34
Aguado	0,02 [±] 0,26	0,06 [±] 0,26	0,00 [±] 0,26	0,10 [±] 0,26	0,04 [±] 0,26	-0,01 [±] 0,26	0,08 [±] 0,26	-0,06 [±] 0,26	0,04 [±] 0,26	0,09 [±] 0,26
Metálico	-0,01 [±] 0,15	0,00 [±] 0,15	-0,01 [±] 0,15	-0,02 [±] 0,15	0,00 [±] 0,15	-0,01 [±] 0,15	-0,01 [±] 0,15	-0,01 [±] 0,15	-0,01 [±] 0,15	0,00 [±] 0,15
Adstringente	0,04 [±] 0,23	0,03 [±] 0,23	0,05 [±] 0,23	0,09 [±] 0,23	0,00 [±] 0,23	0,01 [±] 0,23	0,05 [±] 0,23	0,01 [±] 0,23	0,05 [±] 0,23	0,04 [±] 0,23
Amargo	-0,02 [±] 0,08	0,00 [±] 0,08	0,06 [±] 0,08	0,00 [±] 0,08	0,02 [±] 0,08	0,03 [±] 0,08	0,02 [±] 0,08	0,01 [±] 0,08	0,00 [±] 0,08	-0,01 [±] 0,08
Sabor oxidado	-0,02 [±] 0,24	-0,07 [±] 0,24	-0,05 [±] 0,24	-0,05 [±] 0,24	-0,05 [±] 0,24	-0,04 [±] 0,24	-0,04 [±] 0,24	0,02 [±] 0,24	0,01 [±] 0,24	0,00 [±] 0,24
Outro	0,11 [±] 0,61	0,02 [±] 0,61	0,04 [±] 0,61	0,17 [±] 0,61	-0,08 [±] 0,61	-0,07 [±] 0,61	0,06 [±] 0,61	0,01 [±] 0,61	0,14 [±] 0,61	0,13 [±] 0,61
Gosto remanescente	0,06 [±] 0,42	0,05 [±] 0,42	0,09 [±] 0,42	-0,04 [±] 0,42	0,00 [±] 0,42	0,03 [±] 0,42	-0,09 [±] 0,42	0,03 [±] 0,42	-0,09 [±] 0,42	-0,12 [±] 0,42

TABELA 41 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 60 dias.

Atributo	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	0,10 [±] 0,29	0,11 [±] 0,29	0,15 [±] 0,29	0,04 [±] 0,29	0,01 [±] 0,29	0,06 [±] 0,29	-0,06 [±] 0,29	0,05 [±] 0,29	-0,07 [±] 0,29	-0,12 [±] 0,29
Limão	0,00 [±] 0,45	0,09 [±] 0,45	0,10 [±] 0,45	-0,06 [±] 0,45	0,08 [±] 0,45	0,10 [±] 0,45	-0,06 [±] 0,45	0,01 [±] 0,45	-0,15 [±] 0,45	-0,16 [±] 0,45
Acido	0,07 [±] 0,37	0,06 [±] 0,37	0,09 [±] 0,37	0,05 [±] 0,37	-0,01 [±] 0,37	0,02 [±] 0,37	-0,02 [±] 0,37	0,03 [±] 0,37	-0,01 [±] 0,37	-0,04 [±] 0,37
Doce	0,05 [±] 0,39	0,02 [±] 0,39	0,08 [±] 0,39	0,00 [±] 0,39	-0,02 [±] 0,39	0,03 [±] 0,39	-0,04 [±] 0,39	0,05 [±] 0,39	-0,02 [±] 0,39	-0,07 [±] 0,39
Aquado	-0,06 [±] 0,48	-0,09 [±] 0,48	-0,03 [±] 0,48	-0,03 [±] 0,48	-0,03 [±] 0,48	0,03 [±] 0,48	0,03 [±] 0,48	0,06 [±] 0,48	0,06 [±] 0,48	0,00 [±] 0,48
Metálico	-0,05 [±] 0,38	0,03 [±] 0,38	-0,06 [±] 0,38	-0,01 [±] 0,38	0,08 [±] 0,38	0,00 [±] 0,38	0,05 [±] 0,38	-0,08 [±] 0,38	-0,03 [±] 0,38	0,05 [±] 0,38
Adstringente	-0,03 [±] 0,23	0,01 [±] 0,23	0,01 [±] 0,23	-0,02 [±] 0,23	0,04 [±] 0,23	0,04 [±] 0,23	0,01 [±] 0,23	0,00 [±] 0,23	-0,03 [±] 0,23	-0,03 [±] 0,23
Amargo	-0,07 [±] 0,42	-0,06 [±] 0,42	0,00 [±] 0,42	0,01 [±] 0,42	0,01 [±] 0,42	0,07 [±] 0,42	0,08 [±] 0,42	0,06 [±] 0,42	0,07 [±] 0,42	0,01 [±] 0,42
Sabor oxidado	-0,06 [±] 0,89	-0,12 [±] 0,89	-0,12 [±] 0,89	0,11 [±] 0,89	0,21 [±] 0,89	-0,03 [±] 0,89	0,20 [±] 0,89	-0,24 [±] 0,89	-0,01 [±] 0,89	0,23 [±] 0,89
Outro	-0,27 [±] 0,92	-0,32 [±] 0,92	-0,13 [±] 0,92	0,20 [±] 0,92	-0,05 [±] 0,92	0,14 [±] 0,92	0,47 [±] 0,92	0,19 [±] 0,92	0,52 [±] 0,92	0,33 [±] 0,92
Gosto remanescente	0,01 [±] 0,58	0,03 [±] 0,58	0,11 [±] 0,58	-0,02 [±] 0,58	0,02 [±] 0,58	0,10 [±] 0,58	-0,04 [±] 0,58	0,08 [±] 0,58	-0,06 [±] 0,58	-0,13 [±] 0,58

TABELA 42 - intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 90 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	-0,06±0,32	-0,05±0,32	-0,03±0,32	-0,16±0,32	0,01±0,32	0,04±0,32	-0,09±0,32	0,02±0,32	-0,10±0,32	-0,13±0,32
Limão	-0,07±0,49	0,02±0,49	0,05±0,49	-0,26±0,49	0,09±0,49	0,12±0,49	-0,20±0,49	0,03±0,49	-0,29±0,49	-0,32±0,49
Ácido	-0,07±0,41	-0,11±0,41	-0,01±0,41	-0,15±0,41	-0,05±0,41	0,05±0,41	-0,09±0,41	0,10±0,41	-0,04±0,41	-0,14±0,41
Doce	0,05±0,52	-0,04±0,52	0,00±0,52	-0,07±0,52	-0,09±0,52	-0,05±0,52	-0,12±0,52	0,04±0,52	-0,03±0,52	-0,07±0,52
Aguado	0,36±1,08	0,00±1,08	0,23±1,08	0,25±1,08	-0,36±1,08	-0,13±1,08	-0,10±1,08	0,23±1,08	0,25±1,08	0,02±1,08
Metálico	-0,93±0,98	-0,03±0,98	-0,11±0,98	-0,13±0,98	0,89±0,98	0,82±0,98	0,80±0,98	-0,08±0,98	-0,10±0,98	-0,02±0,98
Adstringente	-0,11±0,45	0,01±0,45	0,00±0,45	0,00±0,45	0,11±0,45	0,11±0,45	0,12±0,45	0,00±0,45	0,01±0,45	0,01±0,45
Amargo	0,11±0,32	0,05±0,32	0,05±0,32	0,12±0,32	-0,05±0,32	-0,05±0,32	0,02±0,32	0,00±0,32	0,07±0,32	0,07±0,32
Sabor oxidado	0,19±1,43	0,00±1,43	-0,02±1,43	0,17±1,43	-0,19±1,43	-0,21±1,43	-0,02±1,43	-0,02±1,43	0,18±1,43	0,19±1,43
Outro	0,36±0,94	-0,11±0,94	-0,02±0,94	0,63±0,94	-0,47±0,94	-0,38±0,94	0,28±0,94	0,10±0,94	0,74±0,94	0,65±0,94
Gosto remanescente	-0,29±0,71	0,04±0,71	0,01±0,71	0,14±0,71	0,34±0,71	0,31±0,71	0,44±0,71	-0,03±0,71	0,10±0,71	0,13±0,71

TABELA 43 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferença de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 239C por um período de 120 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	-0,02 [±] 0,33	0,02 [±] 0,33	0,01 [±] 0,33	0,00 [±] 0,33	0,04 [±] 0,33	0,04 [±] 0,33	0,03 [±] 0,33	0,00 [±] 0,33	-0,01 [±] 0,33	-0,01 [±] 0,33
Limão	-0,13 [±] 0,47	0,00 [±] 0,47	0,18 [±] 0,47	0,10 [±] 0,47	-0,13 [±] 0,47	0,05 [±] 0,47	-0,03 [±] 0,47	0,18 [±] 0,47	0,10 [±] 0,47	-0,08 [±] 0,47
Ácido	0,07 [±] 0,38	0,04 [±] 0,38	0,05 [±] 0,38	-0,08 [±] 0,38	-0,03 [±] 0,38	-0,01 [±] 0,38	-0,15 [±] 0,38	0,01 [±] 0,38	-0,12 [±] 0,38	-0,13 [±] 0,38
Doce	0,04 [±] 0,51	-0,02 [±] 0,51	-0,02 [±] 0,51	-0,01 [±] 0,51	-0,06 [±] 0,51	-0,06 [±] 0,51	-0,05 [±] 0,51	0,00 [±] 0,51	0,01 [±] 0,51	0,01 [±] 0,51
Aguado	-0,17 [±] 1,07	-0,29 [±] 1,07	-0,12 [±] 1,07	-0,31 [±] 1,07	-0,46 [±] 1,07	-0,29 [±] 1,07	-0,48 [±] 1,07	0,17 [±] 1,07	-0,01 [±] 1,07	-0,18 [±] 1,07
Metálico	-2,01 [±] 1,16	-0,10 [±] 1,16	0,00 [±] 1,16	-0,06 [±] 1,16	1,91 [±] 1,16	2,01 [±] 1,16	2,07 [±] 1,16	0,10 [±] 1,16	0,16 [±] 1,16	0,06 [±] 1,16
Ástringente	-0,27 [±] 0,84	-0,01 [±] 0,84	-0,03 [±] 0,84	0,01 [±] 0,84	0,23 [±] 0,84	0,24 [±] 0,84	0,28 [±] 0,84	-0,04 [±] 0,84	0,00 [±] 0,84	0,04 [±] 0,84
Amargo	0,07 [±] 0,92	-0,10 [±] 0,92	-0,25 [±] 0,92	0,08 [±] 0,92	-0,17 [±] 0,92	-0,32 [±] 0,92	0,01 [±] 0,92	-0,15 [±] 0,92	0,19 [±] 0,92	0,34 [±] 0,92
Sabor oxidado	-0,10 [±] 1,83	-0,46 [±] 1,83	0,00 [±] 1,83	-0,26 [±] 1,83	-0,36 [±] 1,83	0,10 [±] 1,83	-0,16 [±] 1,83	0,46 [±] 1,83	0,20 [±] 1,83	-0,26 [±] 1,83
Outro	0,16 [±] 1,61	-0,22 [±] 1,61	-0,26 [±] 1,61	0,22 [±] 1,61	-0,38 [±] 1,61	-0,42 [±] 1,61	0,06 [±] 1,61	-0,04 [±] 1,61	0,44 [±] 1,61	0,48 [±] 1,61
Gosto remanescente	-0,24 [±] 0,93	-0,12 [±] 0,93	-0,14 [±] 0,93	-0,06 [±] 0,93	0,12 [±] 0,93	0,10 [±] 0,93	0,18 [±] 0,93	-0,02 [±] 0,93	0,06 [±] 0,93	0,08 [±] 0,93

TABELA 44 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 230C por um período de 150 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	0,04 [±] 0,37	0,00 [±] 0,37	-0,04 [±] 0,37	-0,06 [±] 0,37	-0,03 [±] 0,37	-0,08 [±] 0,37	-0,10 [±] 0,37	-0,05 [±] 0,37	-0,07 [±] 0,37	-0,02 [±] 0,37
Limão	-0,04 [±] 0,55	0,00 [±] 0,55	0,00 [±] 0,55	-0,05 [±] 0,55	0,04 [±] 0,55	0,04 [±] 0,55	-0,01 [±] 0,55	0,00 [±] 0,55	-0,05 [±] 0,55	-0,05 [±] 0,55
Ácido	-0,09 [±] 0,37	0,00 [±] 0,37	-0,04 [±] 0,37	-0,05 [±] 0,37	0,08 [±] 0,37	0,05 [±] 0,37	0,04 [±] 0,37	-0,03 [±] 0,37	-0,05 [±] 0,37	-0,02 [±] 0,37
Doce	0,20 [±] 0,59	0,04 [±] 0,59	0,10 [±] 0,59	0,07 [±] 0,59	-0,24 [±] 0,59	-0,11 [±] 0,59	-0,14 [±] 0,59	0,13 [±] 0,59	0,10 [±] 0,59	-0,03 [±] 0,59
Aquado	0,06 [±] 0,88	0,03 [±] 0,88	-0,06 [±] 0,88	0,06 [±] 0,88	-0,03 [±] 0,88	-0,12 [±] 0,88	0,00 [±] 0,88	-0,09 [±] 0,88	0,04 [±] 0,88	0,12 [±] 0,88
Metálico	1,73 [±] 1,00	0,24 [±] 1,00	0,25 [±] 1,00	0,20 [±] 1,00	1,97 [±] 1,00	1,98 [±] 1,00	1,94 [±] 1,00	0,01 [±] 1,00	-0,03 [±] 1,00	-0,04 [±] 1,00
Austringente	-0,35 [±] 0,78	-0,14 [±] 0,78	-0,16 [±] 0,78	-0,20 [±] 0,78	0,20 [±] 0,78	0,19 [±] 0,78	0,14 [±] 0,78	-0,02 [±] 0,78	-0,06 [±] 0,78	-0,04 [±] 0,78
Amargo	0,08 [±] 0,79	-0,02 [±] 0,79	0,23 [±] 0,79	0,39 [±] 0,79	-0,11 [±] 0,79	0,15 [±] 0,79	0,30 [±] 0,79	0,26 [±] 0,79	0,41 [±] 0,79	0,15 [±] 0,79
Sabor oxidado	0,87 [±] 1,75	0,57 [±] 1,75	0,16 [±] 1,75	0,60 [±] 1,75	-0,30 [±] 1,75	-0,70 [±] 1,75	-0,27 [±] 1,75	-0,40 [±] 1,75	0,03 [±] 1,75	0,43 [±] 1,75
Outro	0,46 [±] 1,58	-0,05 [±] 1,58	-0,14 [±] 1,58	0,58 [±] 1,58	-0,52 [±] 1,58	-0,61 [±] 1,58	0,11 [±] 1,58	-0,09 [±] 1,58	0,63 [±] 1,58	0,72 [±] 1,58
Gosto remanescente	-0,90 [±] 1,02	0,04 [±] 1,02	-0,03 [±] 1,02	0,18 [±] 1,02	0,94 [±] 1,02	0,87 [±] 1,02	1,08 [±] 1,02	-0,07 [±] 1,02	0,13 [±] 1,02	0,21 [±] 1,02

TABELA 45 - Intervalo de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para o refrigerante de limão "SODA" armazenado a 23°C por um período de 180 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	0,09±0,40	-0,03±0,40	0,08±0,40	0,06±0,40	-0,11±0,40	-0,01±0,40	-0,03±0,40	0,11±0,40	0,09±0,40	-0,02±0,40
Limão	0,07±0,54	-0,06±0,54	-0,06±0,54	-0,02±0,54	-0,13±0,54	-0,12±0,54	-0,09±0,54	0,01±0,54	0,04±0,54	0,03±0,54
Ácido	0,03±0,39	-0,06±0,39	0,04±0,39	-0,05±0,39	-0,09±0,39	0,01±0,39	-0,08±0,39	0,10±0,39	0,01±0,39	-0,09±0,39
Doce	0,20±0,49	0,13±0,49	0,06±0,49	0,00±0,49	-0,07±0,49	-0,14±0,49	-0,20±0,49	-0,08±0,49	-0,13±0,49	-0,05±0,49
Aguado	0,21±1,43	-0,29±1,43	-0,56±1,43	-0,05±1,43	-0,49±1,43	-0,77±1,43	-0,26±1,43	-0,27±1,43	0,24±1,43	0,51±1,43
Metálico	-2,58±1,00	0,21±1,00	0,19±1,00	0,05±1,00	2,79±1,00	2,77±1,00	2,53±1,00	-0,02±1,00	-0,16±1,00	-0,14±1,00
Astringente	-0,03±0,39	0,01±0,39	-0,03±0,39	-0,08±0,39	0,04±0,39	0,00±0,39	-0,05±0,39	-0,04±0,39	-0,09±0,39	-0,05±0,39
Amargo	-0,09±0,27	-0,02±0,27	0,01±0,27	-0,03±0,27	0,06±0,27	0,09±0,27	0,06±0,27	0,03±0,27	-0,01±0,27	-0,04±0,27
Sabor oxidado	0,25±1,48	-0,12±1,48	-0,54±1,48	-0,25±1,48	-0,37±1,48	-0,79±1,48	-0,50±1,48	-0,43±1,48	-0,13±1,48	0,30±1,48
Outro	0,39±1,57	0,05±1,57	0,03±1,57	0,15±1,57	-0,34±1,57	-0,36±1,57	-0,24±1,57	-0,02±1,57	0,10±1,57	0,12±1,57
Gosto remanescente	-0,74±0,83	0,01±0,83	0,00±0,83	-0,04±0,83	0,75±0,83	0,74±0,83	0,70±0,83	-0,01±0,83	-0,06±0,83	-0,05±0,83

TABELA 46 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão "SODA" submetido a cinco tratamentos e armazenado a 350C por um período de 15 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-PADRAO}}{\text{ERRO-PADRAO}}$	
Aroma	1,88	0,622	1,84	0,545	1,93	0,577	1,84	0,631	1,88	0,475	0,067
Limão	2,32	0,670	2,31	0,671	2,36	0,714	2,27	0,765	2,38	0,698	0,099
Ácido	1,89	0,469	1,87	0,501	1,96	0,524	1,99	0,546	1,87	0,500	0,071
Doce	2,23	0,693	2,23	0,782	2,25	0,739	2,31	0,787	2,21	0,780	0,110
Aguado	0,54	0,625	0,48	0,578	0,49	0,591	0,45	0,535	0,44	0,521	0,074
Metálico	0,01	0,034	0,08	0,260	0,03	0,156	0,03	0,132	0,01	0,064	0,009
Adstringente	0,27	0,654	0,39	0,716	0,28	0,667	0,26	0,668	0,23	0,685	0,097
Amargo	0,03	0,184	0,04	0,230	0,01	0,086	0,00	0,000	0,00	0,000	0,000
Sabor oxidado	0,00	0,000	0,00	0,014	0,01	0,031	0,04	0,269	0,00	0,000	0,000
Dutro	0,33	0,877	0,41	0,891	0,37	0,756	0,50	0,946	0,19	0,480	0,068
Gosto remanescente	1,81	1,169	1,77	1,177	1,90	1,197	1,88	1,144	1,81	1,126	0,159

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 47 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 30 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-Amplitude do IC de 95% para a média					
	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO						
	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO	DESVIO - PADRÃO	ERRO - PADRÃO						
Aroma	1,98	0,560	0,081	1,93	0,536	0,077	1,86	0,566	0,082	1,90	0,574	0,083	1,96	0,500	0,072	0,07
Limão	2,47	0,587	0,085	2,33	0,564	0,082	2,34	0,713	0,103	2,28	0,671	0,097	2,56	0,748	0,108	0,10
Acido	1,86	0,536	0,077	1,84	0,466	0,067	1,82	0,533	0,077	1,82	0,521	0,075	1,88	0,606	0,087	0,06
Doce	2,23	0,622	0,090	2,26	0,674	0,097	2,25	0,671	0,097	2,14	0,692	0,100	2,37	0,744	0,107	0,07
Aquado	0,65	0,553	0,080	0,64	0,551	0,080	0,68	0,523	0,076	0,66	0,583	0,084	0,71	0,529	0,076	0,05
Vegetalico	0,00	0,014	0,002	0,12	0,338	0,049	0,02	0,145	0,021	0,00	0,000	0,000	0,00	0,014	0,002	0,03
Adstringente	0,10	0,264	0,038	0,11	0,299	0,043	0,10	0,316	0,046	0,07	0,241	0,035	0,07	0,270	0,039	0,03
Amargo	0,03	0,085	0,012	0,08	0,301	0,044	0,09	0,423	0,061	0,16	0,674	0,097	0,02	0,060	0,009	0,07
Sabor oxidado	0,19	0,476	0,069	0,15	0,357	0,052	0,06	0,211	0,030	0,06	0,271	0,039	0,07	0,218	0,032	0,05
Outro	0,82	1,250	0,180	0,89	1,277	0,184	0,94	1,357	0,196	0,94	1,287	0,186	0,19	0,452	0,065	0,16
Gosto remanescente	2,22	0,761	0,110	2,11	0,733	0,106	2,12	0,849	0,123	2,08	0,872	0,126	2,18	0,799	0,115	0,10

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 48 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 49 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-Amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	
Aroma	1,42	0,427	1,50	0,509	1,53	0,524	1,44	0,399	1,56	0,517	0,082
Limão	1,72	0,588	1,78	0,583	1,89	0,699	1,71	0,515	1,96	0,584	0,092
Ácido	1,52	0,458	1,58	0,500	1,59	0,488	1,60	0,504	1,64	0,498	0,079
Doce	1,94	0,527	2,00	0,560	1,98	0,585	1,93	0,551	2,03	0,488	0,077
Aguado	0,53	0,566	0,56	0,528	0,54	0,462	0,58	0,538	0,61	0,552	0,087
Metálico	0,20	0,453	0,39	0,762	0,08	0,269	0,14	0,339	0,14	0,360	0,057
Adstringente	0,09	0,210	0,13	0,342	0,04	0,113	0,08	0,181	0,21	0,798	0,126
Amargo	0,22	0,529	0,20	0,520	0,25	0,950	0,24	0,976	0,26	1,008	0,159
Sabor oxidado	0,19	0,497	0,15	0,424	0,11	0,271	0,32	0,983	0,20	0,382	0,060
Outro	1,04	1,572	0,89	1,401	0,68	1,163	1,02	1,397	0,36	0,889	0,141
Gosto remanescente	2,08	0,990	2,13	0,842	1,98	1,142	2,28	1,181	1,94	1,152	0,182

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 49 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão submetido a cinco tratamentos e armazenado a 350C por um período de 62 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO}}{\text{PADRÃO}} - \frac{\text{ERRO}}{\text{PADRÃO}}$	
Aroma	1,29	0,652	1,39	0,719	1,36	0,588	1,34	0,819	1,47	0,695	0,098
Limão	1,57	0,856	1,68	0,738	1,68	0,678	1,54	0,743	1,94	0,859	0,122
Ácido	1,59	0,642	1,58	0,576	1,51	0,501	1,54	0,548	1,63	0,537	0,076
Doce	1,92	0,716	1,91	0,810	1,97	0,731	1,85	0,835	2,06	0,772	0,109
Aguado	0,64	0,649	0,73	0,656	0,88	0,646	0,75	0,756	0,78	0,645	0,091
Metálico	0,33	0,621	0,98	1,520	0,33	0,627	0,33	0,798	0,08	0,336	0,048
Adstringente	0,20	0,428	0,14	0,424	0,14	0,403	0,24	0,662	0,19	0,194	0,086
Amargo	0,52	1,081	0,31	0,772	0,27	0,627	0,38	0,985	0,19	0,459	0,065
Sabor oxidado	1,41	1,823	0,82	1,476	0,70	1,224	1,34	1,754	0,48	0,986	0,140
Outro	2,13	1,994	1,38	1,551	1,63	1,707	1,77	1,902	0,54	1,087	0,154
Gosto remanescente	2,51	1,247	2,39	1,057	2,26	1,146	2,52	1,184	2,08	1,108	0,157

IC = intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 50 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 75 dias.

ATRIBUTO	A			B			C			D			G			Semi-Amplitude do IC de 95% para a média
	MÉDIA	DESVIO-PADRAO	ERRO-PADRAO	MÉDIA	DESVIO-PADRAO	ERRO-PADRAO	MÉDIA	DESVIO-PADRAO	ERRO-PADRAO	MÉDIA	DESVIO-PADRAO	ERRO-PADRAO	MÉDIA	DESVIO-PADRAO	ERRO-PADRAO	
Aroma	1,06	0,837	0,125	1,06	0,701	0,104	1,13	0,717	0,107	0,88	0,652	0,097	1,32	0,762	0,114	0,09
Limão	1,06	0,757	0,113	1,16	0,708	0,106	1,33	0,754	0,112	0,98	0,742	0,111	1,65	0,798	0,119	0,09
Ácido	1,29	0,700	0,104	1,29	0,654	0,098	1,38	0,634	0,095	1,26	0,664	0,099	1,53	0,563	0,084	0,07
Doce	1,70	0,982	0,146	1,68	0,928	0,138	1,74	0,879	0,131	1,58	1,021	0,152	1,94	0,646	0,096	0,09
Aguado	0,96	0,921	0,137	0,90	0,871	0,130	1,26	1,122	0,167	1,05	1,187	0,177	1,16	1,061	0,158	0,14
Metálico	0,28	0,718	0,107	2,04	1,934	0,288	0,18	0,511	0,076	0,17	0,482	0,072	0,16	0,435	0,065	0,16
Adstringente	0,25	0,650	0,097	0,66	1,170	0,174	0,20	0,501	0,075	0,44	0,871	0,130	0,45	1,026	0,153	0,12
Amargo	0,46	1,084	0,152	0,20	0,593	0,088	0,29	0,654	0,098	0,35	0,823	0,123	0,04	0,210	0,031	0,12
Sabor oxidado	1,88	1,947	0,290	1,58	1,906	0,284	1,26	1,497	0,223	2,16	2,165	0,323	1,07	1,637	0,244	0,26
Outro	2,29	2,392	0,356	1,41	1,742	0,260	1,72	1,737	0,259	2,31	2,220	0,331	1,01	1,497	0,223	0,26
Gosto remanescente	2,40	1,345	0,200	2,68	1,366	0,204	2,00	1,068	0,159	2,47	1,344	0,200	1,85	1,150	0,171	0,14

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 51 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão submetido a cinco tratamentos e armazenado a 35°C por um período de 90 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média			
	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO	MÉDIA	ERRO - PADRÃO				
Aroma	0,71	0,748	0,118	0,095	0,96	0,670	0,106	0,70	0,623	0,098	0,94	0,613	0,097	0,07
Limão	0,61	0,510	0,081	0,099	1,06	0,682	0,108	0,67	0,573	0,091	1,21	0,593	0,094	0,07
Ácido	1,10	0,743	0,118	0,088	1,21	0,625	0,099	1,16	0,658	0,104	1,42	0,591	0,094	0,06
Doce	1,64	1,264	0,200	0,153	1,84	1,007	0,159	1,64	1,183	0,187	1,97	1,032	0,163	0,09
Aguado	0,76	1,028	0,163	0,210	1,41	1,453	0,230	0,98	1,271	0,201	1,34	1,496	0,236	0,16
Metálico	0,48	0,964	0,152	0,293	0,36	0,806	0,128	0,35	0,818	0,129	0,36	0,892	0,141	0,19
Adstringente	0,44	0,897	0,142	0,100	0,30	0,796	0,126	0,37	0,790	0,125	0,22	0,444	0,070	0,08
Amargo	0,65	1,055	0,167	0,210	0,48	0,879	0,139	0,66	1,106	0,175	0,45	1,094	0,173	0,17
Sabor oxidado	2,68	2,522	0,399	0,345	1,62	2,076	0,328	2,48	2,357	0,373	1,12	1,660	0,262	0,21
Outro	2,80	2,692	0,426	0,321	1,74	2,001	0,316	2,80	2,490	0,394	1,18	1,968	0,311	0,22
Gosto remanescente	2,97	1,948	0,308	0,266	2,38	1,355	0,214	2,94	1,893	0,299	2,20	1,293	0,204	0,15

IC = Intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 52 - Resultados da análise de perfil do refrigerante de limão submetido a cinco tratamentos e armazenado a 350C por um período de 105 dias.

ATRIBUTO	A		B		C		D		G		Semi-amplitude do IC de 95% para a média					
	MÉDIA	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO-PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO-PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO-PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO-PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$	$\frac{\text{DESVIO-ERRO}}{\text{PADRÃO-PADRÃO}} \text{ MÉDIA}$						
Aroma	1,02	0,802	0,146	1,11	0,930	0,170	1,04	0,749	0,137	1,08	0,756	0,138	1,14	0,807	0,147	0,12
Limão	0,93	0,676	0,123	1,05	0,810	0,148	1,02	0,718	0,131	0,98	0,731	0,133	1,28	0,803	0,147	0,08
Ácido	1,36	0,261	0,048	1,42	0,394	0,072	1,48	0,602	0,110	1,34	0,211	0,038	1,44	0,350	0,064	0,09
Doce	2,26	1,080	0,197	2,25	1,155	0,211	2,36	1,027	0,188	2,32	1,070	0,195	2,35	1,095	0,200	0,10
Aquado	1,02	0,943	0,172	0,97	0,964	0,176	1,04	0,928	0,169	0,98	0,910	0,166	0,99	0,914	0,167	0,07
Metálico	0,51	0,924	0,169	2,28	2,397	0,438	0,51	1,038	0,189	0,41	0,668	0,122	0,28	0,830	0,152	0,24
Austringente	0,05	0,101	0,018	0,14	0,342	0,062	0,10	0,201	0,037	0,05	0,101	0,018	0,08	0,201	0,037	0,04
Amargo	1,05	1,373	0,251	0,37	0,717	0,131	0,60	1,097	0,200	0,93	1,496	0,273	0,65	1,252	0,228	0,14
Sabor oxidado	3,59	2,265	0,414	2,90	1,973	0,360	2,56	1,528	0,279	3,11	1,833	0,335	2,21	2,180	0,398	0,39
Outro	1,90	1,987	0,363	1,01	1,701	0,311	1,36	1,658	0,303	1,27	2,015	0,368	1,23	1,716	0,313	0,41
Gosto remanescente	2,22	1,701	0,310	2,40	1,900	0,347	1,97	1,520	0,278	2,24	1,858	0,339	1,94	1,507	0,275	0,16

IC = intervalo de confiança baseado na raiz quadrada da variância do resíduo da análise de variância multivariada.

TABELA 53 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de Limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 15 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	0,04 [±] 0,38	-0,05 [±] 0,38	0,04 [±] 0,38	0,00 [±] 0,38	-0,08 [±] 0,38	0,09 [±] 0,38	-0,04 [±] 0,38	-0,09 [±] 0,38	-0,04 [±] 0,38	-0,05 [±] 0,38
Limão	0,01 [±] 0,50	-0,05 [±] 0,50	0,05 [±] 0,50	-0,06 [±] 0,50	-0,05 [±] 0,50	0,04 [±] 0,50	-0,07 [±] 0,50	0,10 [±] 0,50	-0,01 [±] 0,50	-0,11 [±] 0,50
Ácido	0,02 [±] 0,41	-0,07 [±] 0,41	-0,10 [±] 0,41	0,02 [±] 0,41	-0,09 [±] 0,41	-0,12 [±] 0,41	0,00 [±] 0,41	-0,02 [±] 0,41	0,09 [±] 0,41	0,12 [±] 0,41
Doce	0,00 [±] 0,40	-0,02 [±] 0,40	-0,08 [±] 0,40	0,02 [±] 0,40	-0,02 [±] 0,40	-0,08 [±] 0,40	0,02 [±] 0,40	-0,06 [±] 0,40	0,04 [±] 0,40	0,10 [±] 0,40
Aquado	0,07 [±] 0,35	0,05 [±] 0,35	0,09 [±] 0,35	0,10 [±] 0,35	-0,01 [±] 0,35	0,02 [±] 0,35	0,04 [±] 0,35	0,04 [±] 0,35	0,05 [±] 0,35	0,01 [±] 0,35
Metálico	-0,07 [±] 0,17	-0,02 [±] 0,17	-0,02 [±] 0,17	0,00 [±] 0,17	0,05 [±] 0,17	0,05 [±] 0,17	0,07 [±] 0,17	0,00 [±] 0,17	0,01 [±] 0,17	0,01 [±] 0,17
Adstringente	-0,12 [±] 0,26	-0,01 [±] 0,26	0,01 [±] 0,26	0,05 [±] 0,26	0,11 [±] 0,26	0,13 [±] 0,26	0,16 [±] 0,26	0,01 [±] 0,26	0,05 [±] 0,26	0,04 [±] 0,26
Amargo	-0,01 [±] 0,17	0,01 [±] 0,17	0,03 [±] 0,17	0,03 [±] 0,17	0,03 [±] 0,17	0,04 [±] 0,17	0,04 [±] 0,17	0,01 [±] 0,17	0,01 [±] 0,17	0,00 [±] 0,17
Sabor oxidado	0,00 [±] 0,15	-0,01 [±] 0,15	-0,04 [±] 0,15	0,00 [±] 0,15	0,00 [±] 0,15	-0,04 [±] 0,15	0,00 [±] 0,15	-0,03 [±] 0,15	0,01 [±] 0,15	0,04 [±] 0,15
Outro	-0,08 [±] 0,85	-0,04 [±] 0,85	-0,17 [±] 0,85	0,14 [±] 0,85	0,03 [±] 0,85	-0,09 [±] 0,85	0,21 [±] 0,85	-0,12 [±] 0,85	0,18 [±] 0,85	0,31 [±] 0,85
Gosto remanescente	0,05 [±] 0,41	-0,08 [±] 0,41	-0,06 [±] 0,41	0,00 [±] 0,41	-0,13 [±] 0,41	-0,11 [±] 0,85	-0,04 [±] 0,41	0,02 [±] 0,41	0,09 [±] 0,41	0,08 [±] 0,41

TABELA 54 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 30 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	0,05±0,40	0,12±0,40	0,08±0,40	0,02±0,40	0,07±0,40	0,03±0,40	-0,03±0,40	-0,04±0,40	-0,10±0,40	-0,06±0,40
Limão	0,14±0,58	0,13±0,58	0,20±0,58	-0,09±0,58	-0,01±0,58	0,06±0,58	-0,23±0,58	0,06±0,58	-0,22±0,58	-0,29±0,58
Ácido	0,02±0,39	0,04±0,39	0,04±0,39	-0,02±0,39	0,02±0,39	0,01±0,39	-0,04±0,39	0,00±0,39	-0,05±0,39	-0,05±0,39
Doce	-0,03±0,43	-0,01±0,43	0,09±0,43	-0,14±0,43	0,02±0,43	0,12±0,43	-0,11±0,43	0,10±0,43	-0,13±0,43	-0,23±0,43
Aguaço	0,01±0,33	-0,03±0,33	-0,01±0,33	-0,07±0,33	-0,04±0,33	-0,02±0,33	-0,07±0,33	0,02±0,33	-0,03±0,33	-0,06±0,33
Metálico	-0,12±0,18	-0,02±0,18	0,00±0,18	0,00±0,18	0,10±0,18	0,12±0,18	0,12±0,18	0,02±0,18	0,02±0,18	0,00±0,18
Astringente	-0,01±0,16	0,00±0,16	0,03±0,16	0,03±0,16	0,01±0,16	0,03±0,16	0,03±0,16	0,02±0,16	0,02±0,16	0,00±0,16
Amargo	-0,05±0,41	-0,06±0,41	-0,13±0,41	0,01±0,41	-0,01±0,41	-0,08±0,41	0,06±0,41	-0,07±0,41	-0,07±0,41	0,14±0,41
Sabor oxidado	0,04±0,32	0,12±0,32	0,12±0,32	0,12±0,32	0,01±0,32	0,03±0,32	0,08±0,32	0,00±0,32	-0,01±0,32	-0,01±0,32
Outro	-0,07±0,93	-0,12±0,93	-0,12±0,93	-0,63±0,93	-0,09±0,93	-0,05±0,93	-0,71±0,93	0,00±0,93	0,75±0,93	0,75±0,93
Sabor remanescente	0,11±0,63	0,10±0,63	0,14±0,63	0,05±0,63	-0,01±0,63	0,03±0,63	-0,07±0,63	0,04±0,63	-0,06±0,63	-0,10±0,63

TABELA 55 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 49 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	-0,08±0,32	-0,11±0,32	-0,02±0,32	-0,14±0,32	-0,02±0,32	0,06±0,32	-0,05±0,32	0,09±0,32	-0,03±0,32	-0,12±0,32
Limão	-0,06±0,41	-0,17±0,41	0,01±0,41	-0,24±0,41	-0,11±0,41	0,07±0,41	-0,18±0,41	0,18±0,41	-0,07±0,41	-0,25±0,41
Ácido	-0,05±0,39	-0,07±0,39	-0,08±0,39	-0,12±0,39	-0,01±0,39	-0,02±0,39	-0,06±0,39	-0,01±0,39	-0,05±0,39	-0,04±0,39
Doce	-0,06±0,36	-0,04±0,36	0,01±0,36	-0,10±0,36	0,02±0,36	0,08±0,36	-0,03±0,36	0,05±0,36	-0,05±0,36	-0,10±0,36
Aquado	-0,03±0,27	-0,00±0,27	-0,05±0,27	-0,08±0,27	0,02±0,27	-0,02±0,27	-0,05±0,27	-0,05±0,27	-0,07±0,27	-0,03±0,27
Metálico	-0,18±0,51	0,13±0,51	0,06±0,51	0,06±0,51	0,31±0,51	0,25±0,51	0,24±0,51	-0,06±0,51	-0,07±0,51	0,00±0,51
Adstringente	-0,04±0,45	0,04±0,45	0,01±0,45	-0,12±0,45	0,09±0,45	0,06±0,45	-0,08±0,45	-0,03±0,45	-0,16±0,45	-0,13±0,45
Amargo	0,02±0,57	-0,03±0,57	-0,02±0,57	-0,05±0,57	-0,06±0,57	-0,04±0,57	-0,07±0,57	0,02±0,57	-0,01±0,57	-0,03±0,57
Sabor oxidado	0,04±0,74	0,08±0,74	-0,13±0,74	-0,01±0,74	0,04±0,74	-0,16±0,74	-0,04±0,74	-0,20±0,74	-0,08±0,74	0,12±0,74
Outro	0,15±1,19	0,36±1,19	0,02±1,19	0,68±1,19	0,21±1,19	-0,13±1,19	0,52±1,19	-0,34±1,19	0,31±1,19	0,65±1,19
Gosto remanescente	-0,04±0,95	0,10±0,95	-0,19±0,95	0,15±0,95	0,14±0,95	-0,15±0,95	0,19±0,95	-0,29±0,95	0,05±0,95	0,34±0,95

TABELA 55 - Intervalos de 25 de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 62 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	-0,10±0,44	-0,07±0,44	-0,04±0,44	-0,17±0,44	0,03±0,44	0,05±0,44	-0,08±0,44	0,02±0,44	-0,11±0,44	-0,13±0,44
Limão	-0,11±0,50	-0,12±0,50	0,03±0,50	-0,37±0,50	0,00±0,50	0,14±0,50	-0,26±0,50	0,14±0,50	-0,26±0,50	-0,40±0,50
Ácido	0,01±0,33	0,08±0,33	0,05±0,33	-0,04±0,33	0,07±0,33	0,04±0,33	-0,05±0,33	-0,03±0,33	-0,12±0,33	-0,09±0,33
Doce	0,01±0,51	-0,06±0,51	0,07±0,51	-0,14±0,51	-0,05±0,51	0,06±0,51	-0,15±0,51	0,12±0,51	-0,08±0,51	-0,21±0,51
Água	-0,10±0,57	-0,23±0,57	-0,10±0,57	-0,13±0,57	-0,14±0,57	-0,01±0,57	-0,04±0,57	0,13±0,57	0,10±0,57	-0,03±0,57
Metálico	-0,64±0,73	0,00±0,73	0,00±0,73	0,25±0,73	0,55±0,73	0,65±0,73	0,89±0,73	0,00±0,73	0,24±0,73	0,25±0,73
Adstringente	0,06±0,42	0,06±0,42	-0,04±0,42	0,09±0,42	0,03±0,42	-0,10±0,42	-0,05±0,42	-0,10±0,42	-0,06±0,42	0,05±0,42
Amargo	0,21±0,52	0,25±0,52	0,14±0,52	0,33±0,52	0,04±0,52	-0,07±0,52	0,12±0,52	-0,11±0,52	0,08±0,52	0,19±0,52
Sabor oxidado	0,59±1,26	0,71±1,26	0,07±1,26	0,93±1,26	0,12±1,26	-0,52±1,26	0,33±1,26	-0,64±1,26	0,21±1,26	0,85±1,26
Outro	0,75±1,40	0,50±1,40	0,36±1,40	1,59±1,40	-0,25±1,40	-0,39±1,40	0,83±1,40	-0,14±1,40	1,09±1,40	1,23±1,40
Gosto remanescente	0,12±0,69	0,25±0,69	-0,01±0,69	0,43±0,69	0,13±0,69	-0,13±0,69	0,31±0,69	-0,26±0,69	0,18±0,69	0,45±0,69

TABELA 57 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 75 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	0,00±0,51	-0,07±0,51	0,18±0,51	-0,26±0,51	-0,07±0,51	0,18±0,51	-0,26±0,51	0,25±0,51	-0,19±0,51	-0,44±0,51
Limão	-0,10±0,55	-0,27±0,55	0,08±0,55	-0,59±0,55	-0,17±0,55	0,18±0,55	-0,49±0,55	0,35±0,55	-0,32±0,55	-0,67±0,55
Ácido	0,00±0,40	-0,09±0,40	0,02±0,40	-0,24±0,40	0,08±0,40	0,03±0,40	-0,23±0,40	0,11±0,40	-0,15±0,40	-0,26±0,40
Doce	0,02±0,53	-0,04±0,53	0,11±0,53	-0,25±0,53	-0,06±0,53	0,10±0,53	-0,26±0,53	0,16±0,53	-0,20±0,53	-0,36±0,53
Aquado	0,06±0,83	-0,30±0,83	-0,09±0,83	-0,21±0,83	-0,36±0,83	-0,15±0,83	-0,27±0,83	0,21±0,83	0,09±0,83	-0,12±0,83
Metálico	-1,76±0,92	0,10±0,92	0,11±0,92	0,12±0,92	1,86±0,92	1,87±0,92	1,88±0,92	0,01±0,92	0,02±0,92	0,01±0,92
Adstringente	-0,41±0,72	0,05±0,72	-0,18±0,72	-0,20±0,72	0,46±0,72	0,22±0,72	0,21±0,72	-0,23±0,72	-0,25±0,72	-0,01±0,72
Amargo	0,26±0,74	0,18±0,74	0,12±0,74	0,42±0,74	-0,09±0,74	-0,15±0,74	0,16±0,74	-0,06±0,74	0,24±0,74	0,30±0,74
Sabor oxidado	0,30±1,56	0,62±1,56	-0,28±1,56	0,81±1,56	0,33±1,56	-0,58±1,56	0,51±1,56	-0,90±1,56	0,18±1,56	1,09±1,56
Outro	0,87±1,54	0,56±1,54	-0,03±1,54	1,27±1,54	-0,31±1,54	-0,90±1,54	0,40±1,54	-0,59±1,54	0,71±1,54	-1,30±1,54
Gosto remanescente	-0,28±0,87	0,41±0,87	-0,06±0,87	0,56±0,87	0,69±0,87	0,22±0,87	0,84±0,87	-0,47±0,87	0,15±0,87	0,62±0,87

TABELA 58 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 350C por um período de 90 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	-0,24±0,40	-0,24±0,40	0,01±0,40	-0,23±0,40	0,00±0,40	0,26±0,40	0,02±0,40	0,26±0,40	0,02±0,40	-0,24±0,40
Limão	-0,41±0,42	-0,44±0,42	-0,06±0,42	-0,60±0,42	-0,04±0,42	0,35±0,42	-0,19±0,42	0,38±0,42	-0,16±0,42	-0,51±0,42
Ácido	-0,18±0,36	-0,11±0,36	-0,06±0,36	-0,32±0,36	0,08±0,36	0,12±0,36	-0,14±0,36	0,05±0,36	-0,21±0,36	-0,25±0,36
Doce	-0,14±0,56	-0,20±0,56	0,00±0,56	-0,34±0,56	-0,06±0,56	0,13±0,56	-0,20±0,56	0,20±0,56	-0,14±0,56	-0,33±0,56
Águaço	-0,32±0,95	-0,65±0,95	-0,21±0,95	-0,58±0,95	-0,32±0,95	0,11±0,95	-0,26±0,95	0,44±0,95	0,07±0,95	-0,37±0,95
Metálico	-0,66±1,14	0,12±1,14	0,13±1,14	0,12±1,14	0,78±1,14	0,79±1,14	0,78±1,14	0,01±1,14	0,00±1,14	-0,01±1,14
Gasoso	0,19±0,47	0,14±0,47	0,07±0,47	0,22±0,47	-0,05±0,47	-0,12±0,47	0,03±0,47	-0,07±0,47	-0,08±0,47	0,15±0,47
Carapça	-0,11±1,02	0,17±1,02	0,31±1,02	0,25±1,02	0,28±1,02	0,10±1,02	0,31±1,02	-0,18±1,02	0,03±1,02	0,21±1,02
Sabor oxidado	0,92±1,28	1,07±1,28	0,21±1,28	1,56±1,28	0,15±1,28	-0,71±1,28	0,65±1,28	-0,86±1,28	0,50±1,28	1,35±1,28
Outro	1,18±1,32	1,06±1,32	0,00±1,32	1,62±1,32	-0,12±1,32	-1,18±1,32	0,43±1,32	-1,06±1,32	0,56±1,32	1,62±1,32
Sabor adstringente	0,46±0,93	0,59±0,93	0,02±0,93	0,77±0,93	0,12±0,93	-0,95±0,93	0,29±0,93	-0,57±0,93	0,18±0,93	0,77±0,93

TABELA S9 - Intervalos de 95% de confiança simultânea para diferenças de duas médias de tratamentos para refrigerante de limão "SODA" armazenado a 35°C por um período de 105 dias.

ATRIBUTO	A-B	A-C	A-D	A-G	B-C	B-D	B-G	C-D	C-G	D-G
Aroma	-0,09 [±] 0,75	-0,02 [±] 0,75	-0,06 [±] 0,75	-0,12 [±] 0,75	0,07 [±] 0,75	0,03 [±] 0,75	-0,03 [±] 0,75	-0,05 [±] 0,75	-0,11 [±] 0,75	-0,06 [±] 0,75
Limão	-0,12 [±] 0,51	-0,09 [±] 0,51	-0,05 [±] 0,51	-0,35 [±] 0,51	0,03 [±] 0,51	0,07 [±] 0,51	-0,23 [±] 0,51	0,04 [±] 0,51	-0,26 [±] 0,51	-0,30 [±] 0,51
Ácido	-0,06 [±] 0,54	-0,12 [±] 0,54	0,02 [±] 0,54	-0,08 [±] 0,54	-0,06 [±] 0,54	0,09 [±] 0,54	-0,02 [±] 0,54	0,15 [±] 0,54	0,04 [±] 0,54	-0,11 [±] 0,54
Doce	0,01 [±] 0,61	-0,09 [±] 0,61	-0,06 [±] 0,61	-0,09 [±] 0,61	-0,11 [±] 0,61	-0,07 [±] 0,61	-0,10 [±] 0,61	0,03 [±] 0,61	0,01 [±] 0,61	-0,03 [±] 0,61
Aquado	0,05 [±] 0,45	-0,02 [±] 0,45	0,04 [±] 0,45	0,03 [±] 0,45	-0,06 [±] 0,45	-0,01 [±] 0,45	-0,02 [±] 0,45	0,06 [±] 0,45	0,05 [±] 0,45	-0,01 [±] 0,45
Metálico	-1,77 [±] 1,48	0,00 [±] 1,48	0,10 [±] 1,48	0,23 [±] 1,48	1,76 [±] 1,48	1,87 [±] 1,48	2,00 [±] 1,48	0,10 [±] 1,48	0,23 [±] 1,48	0,13 [±] 1,48
Adstringente	-0,09 [±] 0,27	-0,05 [±] 0,27	0,00 [±] 0,27	-0,03 [±] 0,27	0,04 [±] 0,27	0,09 [±] 0,27	0,06 [±] 0,27	0,05 [±] 0,27	0,02 [±] 0,27	-0,03 [±] 0,27
Amargo	0,68 [±] 0,87	0,45 [±] 0,87	0,12 [±] 0,87	0,40 [±] 0,87	-0,23 [±] 0,87	-0,55 [±] 0,87	-0,28 [±] 0,87	-0,33 [±] 0,87	-0,05 [±] 0,87	0,28 [±] 0,87
Sabor oxidado	0,69 [±] 2,44	1,03 [±] 2,44	0,48 [±] 2,44	1,38 [±] 2,44	0,34 [±] 2,44	-0,20 [±] 2,44	0,70 [±] 2,44	-0,54 [±] 2,44	0,36 [±] 2,44	0,90 [±] 2,44
Outro	0,89 [±] 2,56	0,94 [±] 2,56	0,64 [±] 2,56	0,67 [±] 2,56	-0,35 [±] 2,56	-0,25 [±] 2,56	-0,22 [±] 2,56	0,09 [±] 2,56	0,13 [±] 2,56	0,04 [±] 2,56
Gosto remanescente	-0,18 [±] 0,98	0,24 [±] 0,98	-0,03 [±] 0,98	0,28 [±] 0,98	0,42 [±] 0,98	0,15 [±] 0,98	0,46 [±] 0,98	-0,27 [±] 0,98	0,04 [±] 0,98	0,31 [±] 0,98

outros tratamentos na análise aos 105 dias.

Devido à presença desse atributo aos 30 dias, em intensidades diferentes para latas e garrafa de controle, investigou-se sobre sua possível relação com os solventes residuais provenientes dos vernizes das latas. Verificou-se que as concentrações de solventes residuais encontradas nas latas demonstram não haver influência desses solventes sobre o sabor de amêndoa detectado nas amostras, conforme citado anteriormente, com base nas informações de VILLARREAL *et alii* (106). É importante citar, entretanto, que essa determinação foi realizada nas latas em estudo cerca de 40 dias após o enlatamento do refrigerante, sendo possível ter ocorrido alguma evaporação de solvente nesse período.

No Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients (29), são apresentados os aromatizantes sintéticos em uso para bebidas não alcoólicas, tais como tolualdeídos (o, m e p), p-Tolilacetaldeído, 2-Metil-3-tolil-propionaldeído (o, m e p), 1,3-Difenil-propanona2, Benzoato de benzila, entre outros. As características organolépticas desses aromatizantes estão sempre relacionadas com o sabor de amêndoa. CONSIDINE (25) cita o uso de óleo natural de amêndoa como aromatizante para bebidas carbonatadas.

Isso leva a crer que o sabor de amêndoa encontrado na bebida seja conseqüência de reações químicas ocorridas com os seus compostos aromáticos, levando à formação de compostos como os citados acima, além da provável existência de algum(s) dele(s) na formulação da bebida.

Existe relação entre o acondicionamento da bebida em lata ou garrafa e o aparecimento do gosto de amêndoa pois, como já foi dito, nas duas temperaturas de estocagem, esse fato ocorreu primeiramente nas embalagens metálicas. Uma razão para isso pode ser a influência dos próprios solventes existentes na lata na formação dos

compostos com sabor característico de amêndoa, mas para que essa relação fosse estabelecida seria necessário um estudo específico.

Embora as intensidades do atributo "outra" tenham sido maiores para as latas A e D, a partir dos 62 dias, estatisticamente, esse atributo só apresentou diferença significativa nessa época entre os tratamentos A e G (Tabela 56) e aos 90 dias dos tratamentos A e D em relação a G, que apresentou menor intensidade (Tabela 58). Também nessa temperatura, o aumento da intensidade do sabor metálico mascarou a percepção do atributo "outra".

O sabor oxidado passou a ser percebido em maior intensidade, a partir dos 62 dias de estocagem a 35°C para as latas A, B, C e D, sendo em menor escala para a garrafa. Esse atributo diferenciou-se estatisticamente aos 90 dias para os tratamentos A e D em relação a G (Tabela 58).

O tratamento B diferenciou-se quanto ao sabor metálico do G aos 62 dias (Tabela 56), dos outros quatro aos 75 dias (Tabela 57) e aos 105 dias (Tabela 59).

Em termos gerais, a equipe considerou a bebida inaceitável aos 105 dias de estocagem a 35°C para os tratamentos A, C, D e G. Assim, a avaliação sensorial para essa temperatura foi encerrada nessa época. O principal fator de influência na rejeição foi o sabor oxidado. O tratamento G foi considerado o menos alterado.

O tratamento B foi considerado inaceitável aos 75 dias de armazenamento a 35°C devido ao sabor metálico, porém, sua avaliação continuou até os 105 dias para que se pudesse observar a evolução desse atributo para esse tratamento.

As Figuras 57 a 61 apresentam os diagramas de perfil de estrela para os zero e 105 dias de estocagem a 35°C dos tratamentos A, B, C, D e G, respectivamente. Verifica-se, em todos os casos,

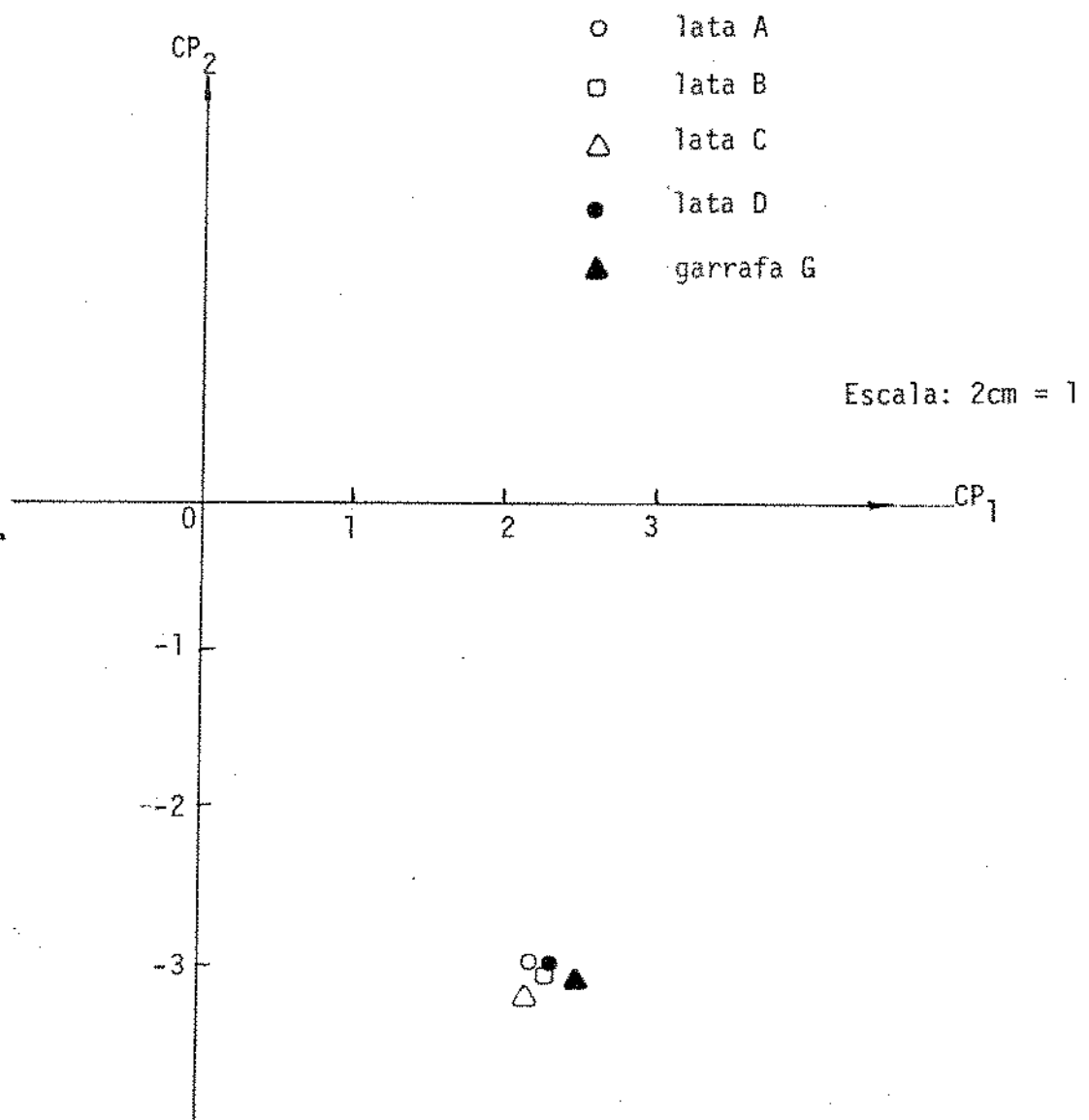
a perda do aroma, sabores limão e ácido, e o aumento nos atributos aguado, amargo, "outro" e principalmente sabor oxidado. No tratamento B, adiciona-se às alterações citadas o aumento considerável no atributo metálico.

Na comparação entre diagramas feita pela sua sobreposição, pode-se verificar a diferença entre as amostras, que correspondem às citadas anteriormente (A e D maior intensidade do atributo oxidado e B do metálico).

Os resultados da avaliação sensorial do refrigerante de limão "soda" também foram analisados pela técnica de componentes principais. As Figuras 62 a 68 apresentam os diagramas das posições dos cinco tratamentos, em relação aos dois primeiros componentes principais para as diversas épocas de estocagem a 23°C e as Figuras 69 a 75 para a estocagem a 35°C. Verifica-se a ocorrência de afastamento entre os diversos tratamentos com o aumento do período de estocagem. A posição de cada tratamento pode ser explicada pelas intensidades dos atributos mostrados nos diagramas de perfil de estrela. Para a estocagem a 23°C, houve um maior afastamento do tratamento B, seguido do G, no intervalo compreendido entre 90 e 180 dias. Os tratamentos A, C e D tiveram pouca diferença entre si.

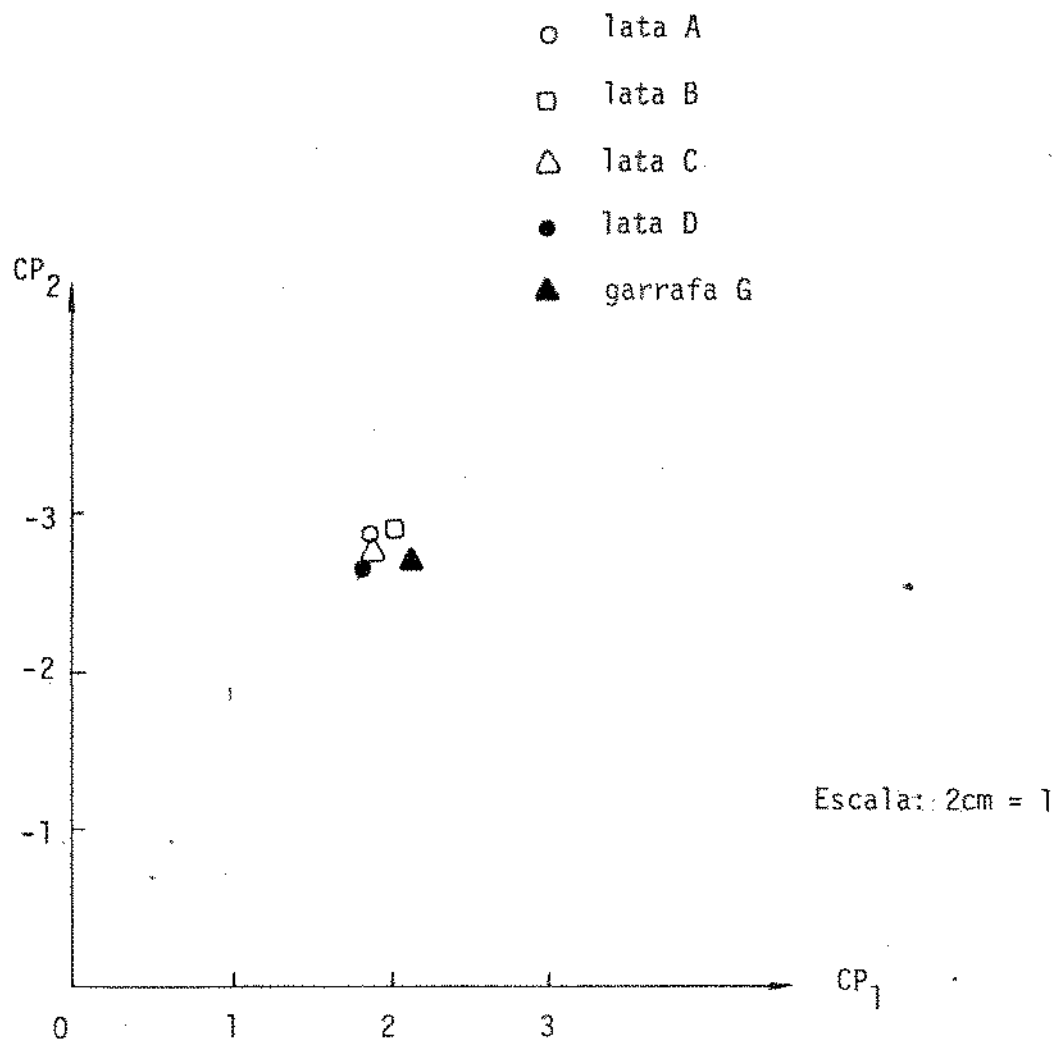
Na estocagem a 35°C, verifica-se o afastamento do tratamento G com relação aos restantes, aos 15 dias, devido à menor alteração ocorrida nessa bebida. A partir daí, todos os tratamentos se separam ao longo do tempo, com exceção de A e D, que se mantêm sempre próximos um do outro. O tratamento B teve uma maior separação em relação aos outros, nas épocas de 75, 90 e 105 dias, explicada pela presença do sabor metálico. Portanto, a técnica de componentes principais permite reconhecer pequenas diferenças que ocorrem entre os tratamentos, mesmo que essas não sejam estatisticamente significativas.

As Figuras 64 e 72 permitem a visualização do efeito da tem-



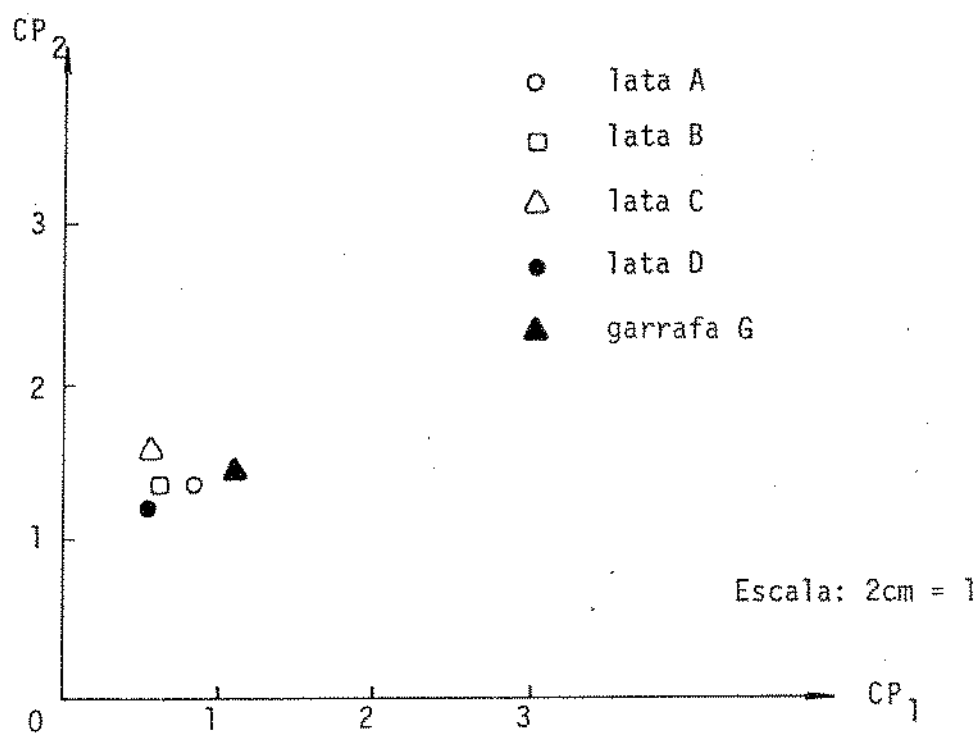
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,96%.

FIGURA 62 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão a zero dia de estocagem.



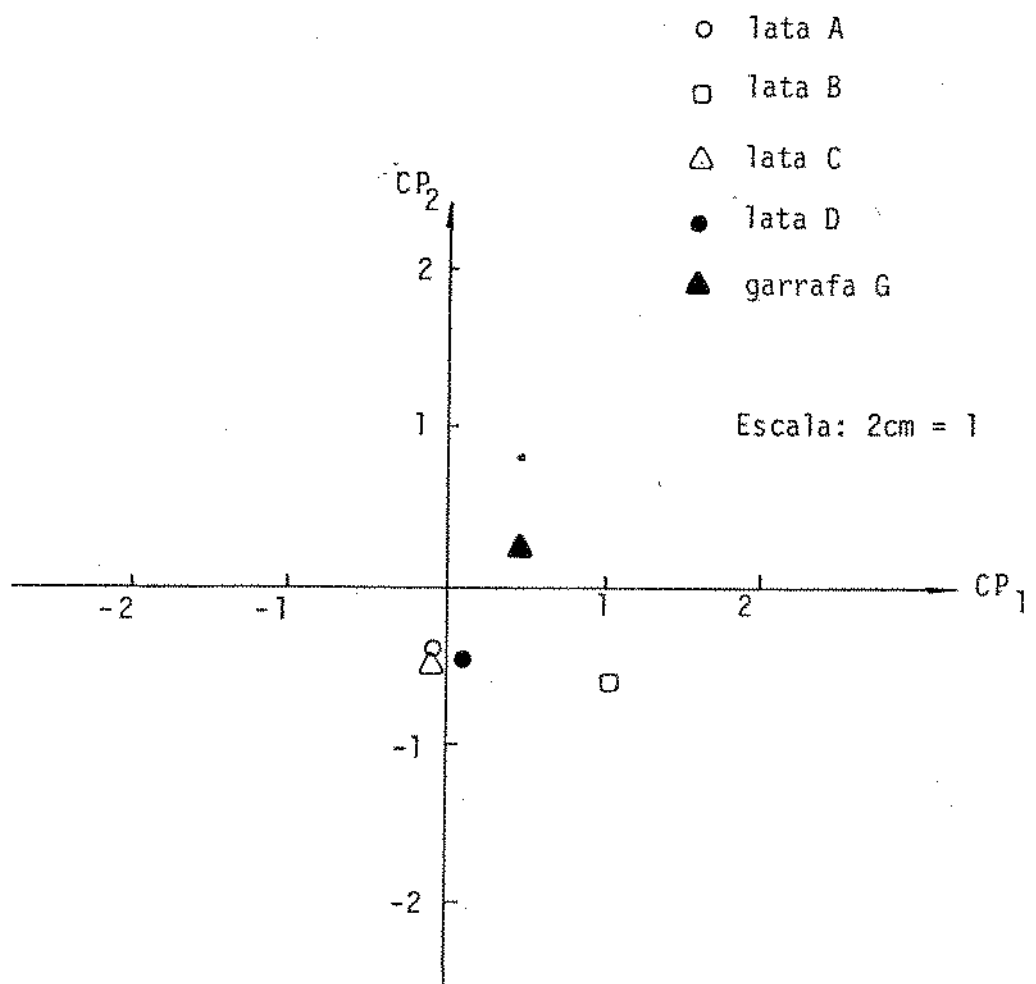
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,95%.

FIGURA 63 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 30 dias.



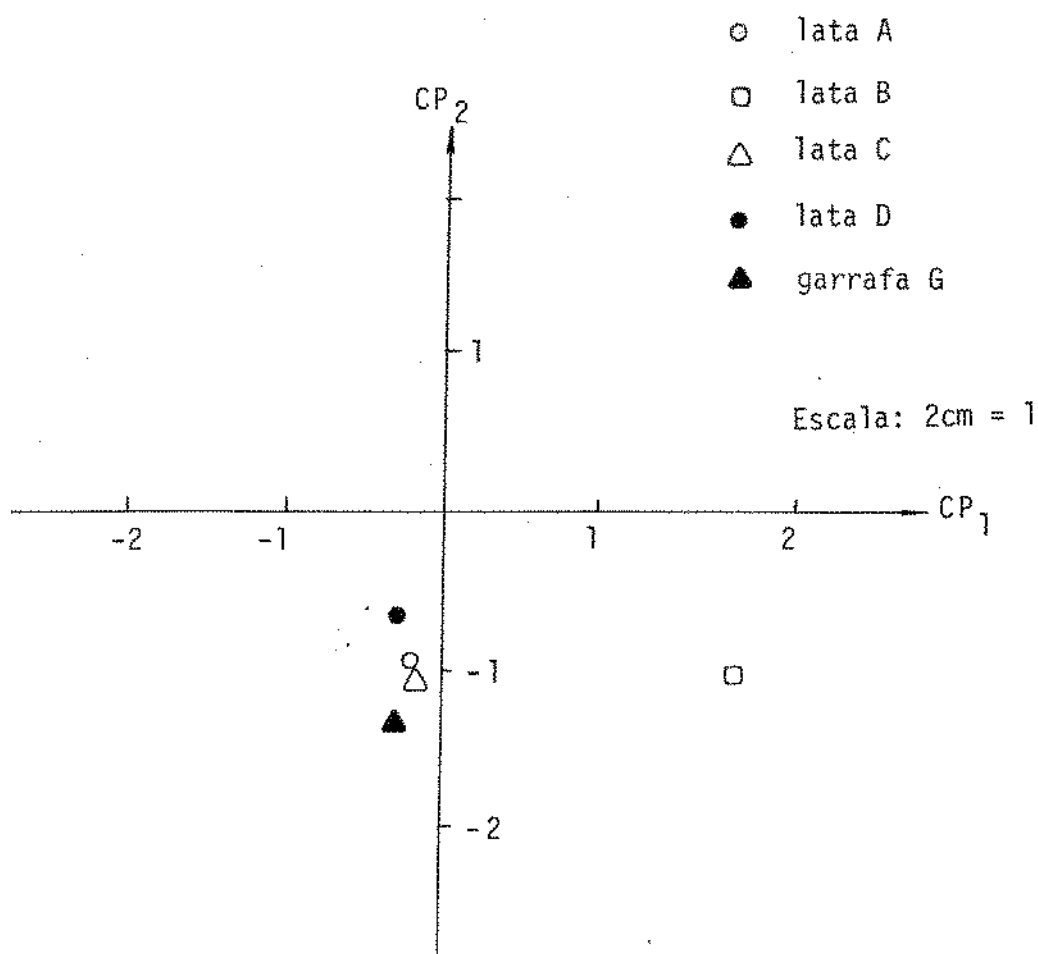
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,86%.

FIGURA 64 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 62 dias.



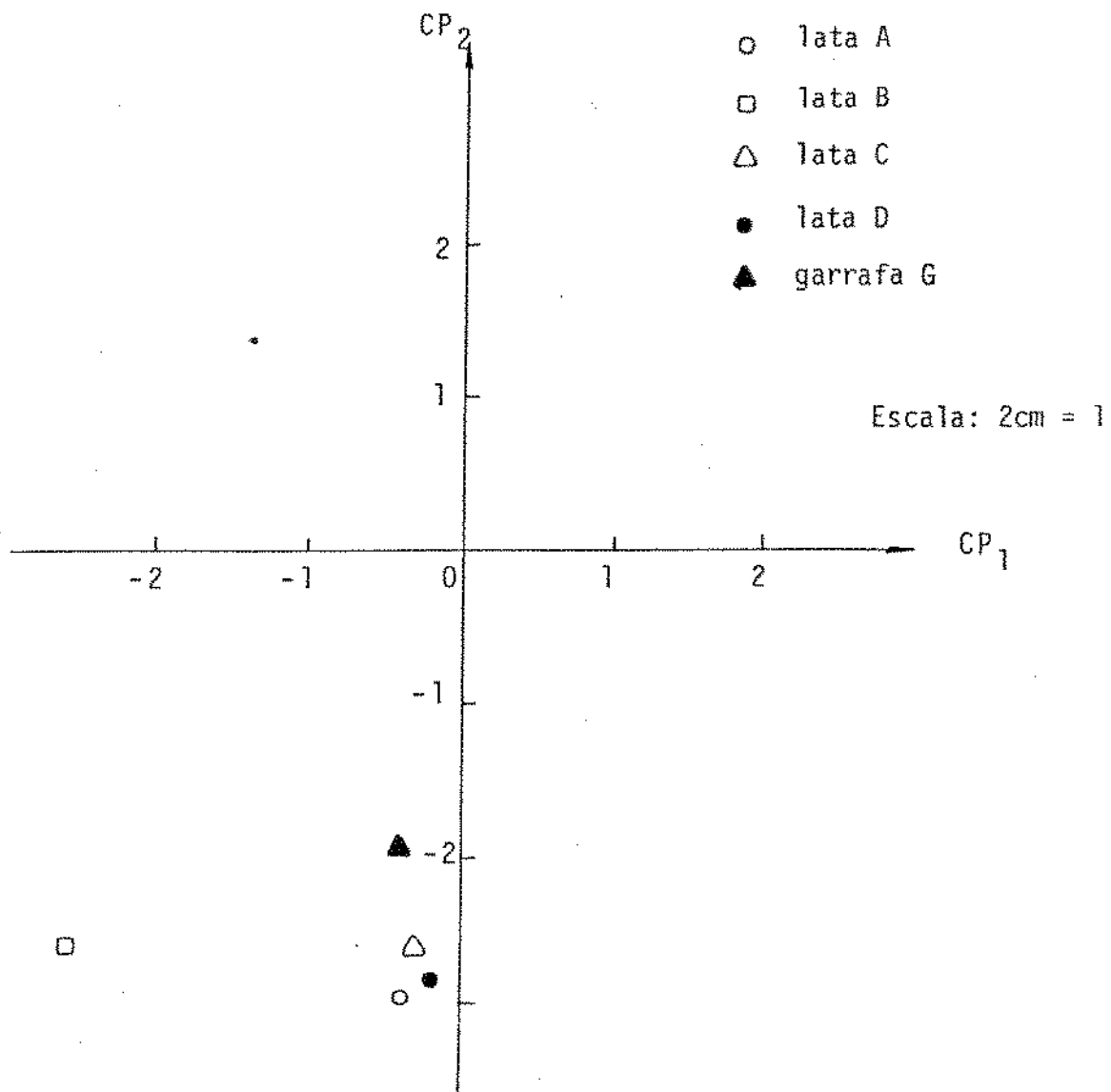
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 98,78%.

FIGURA 65 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 90 dias.



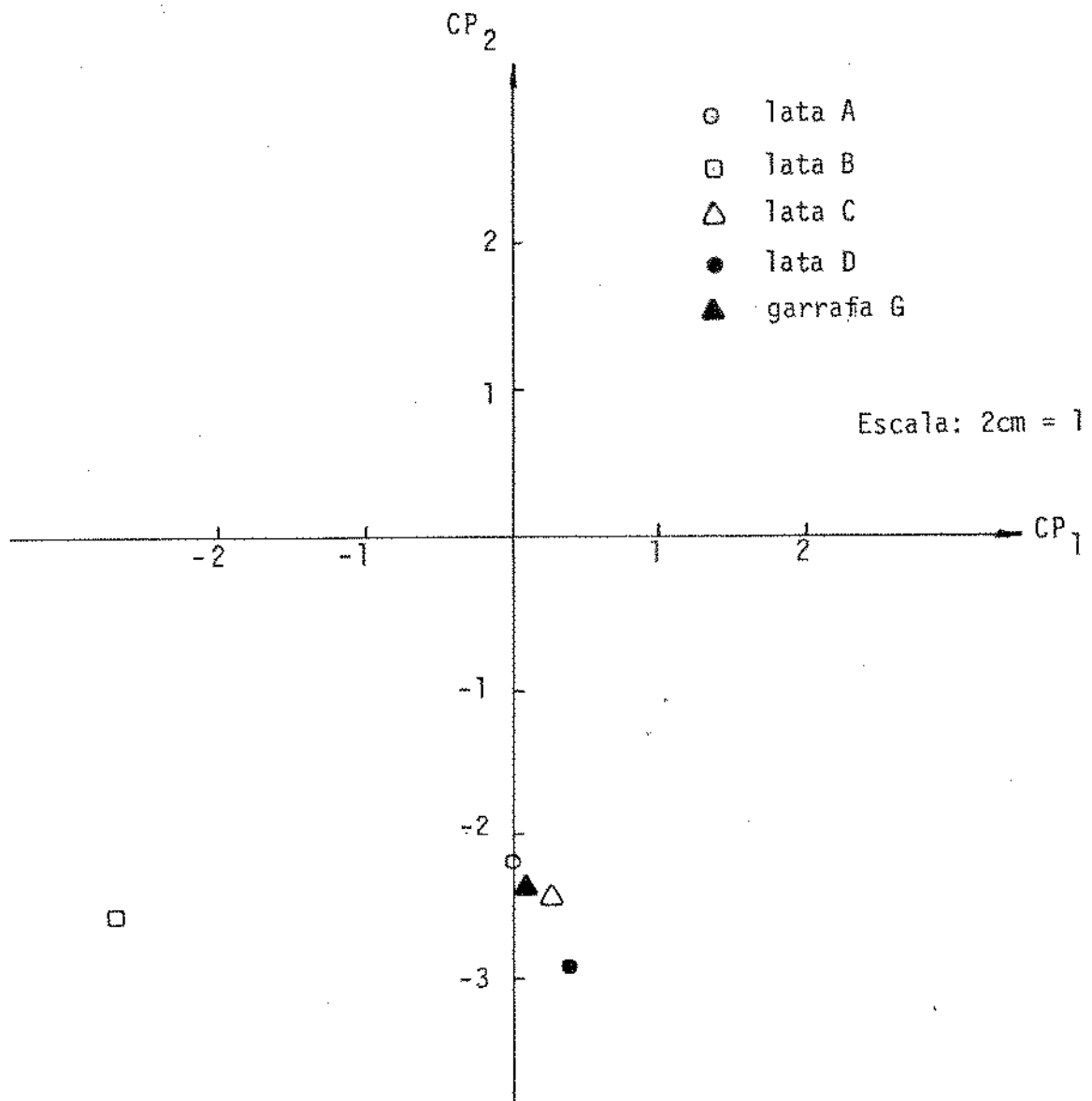
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,00%.

FIGURA 66 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 230C pelo período de 120 dias.



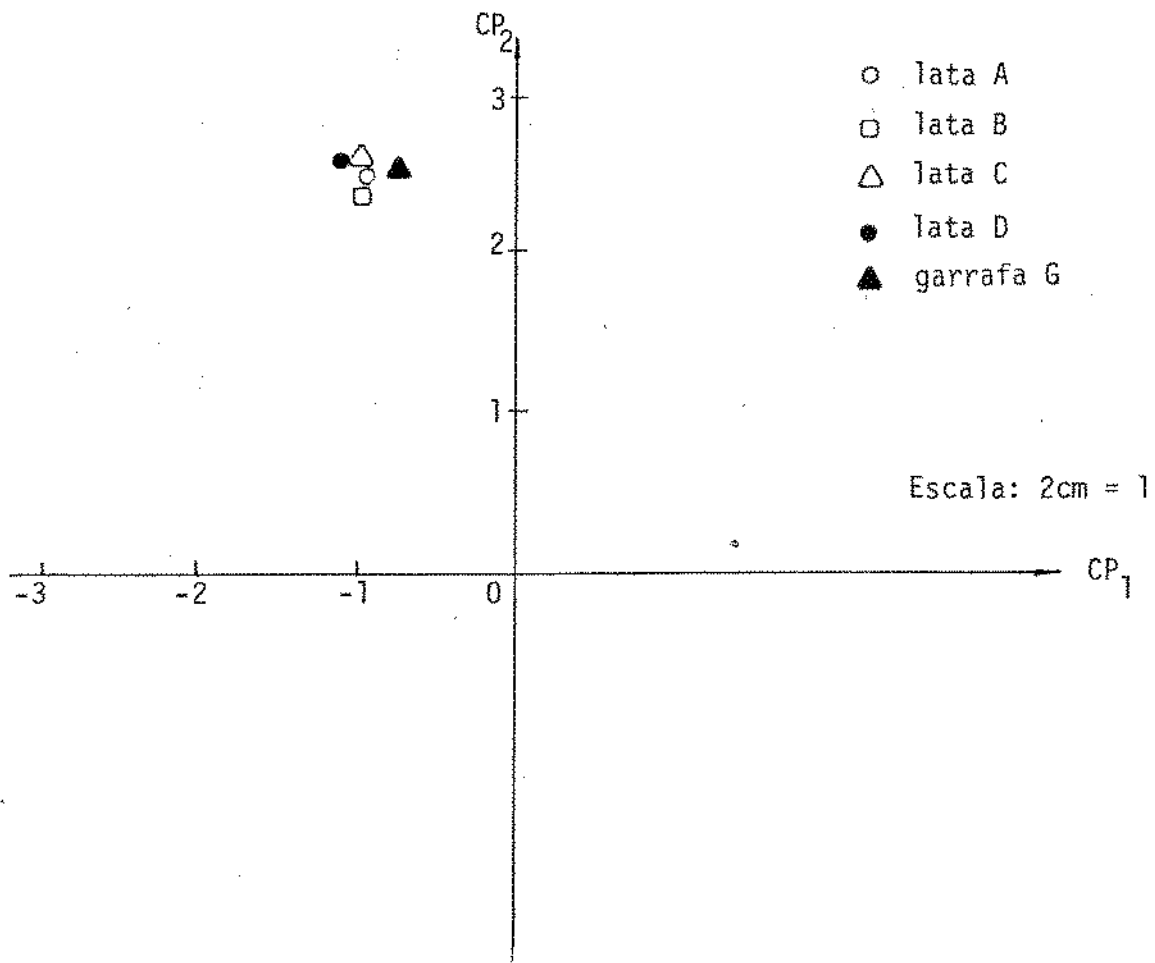
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 98,05%.

FIGURA 67 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 150 dias.



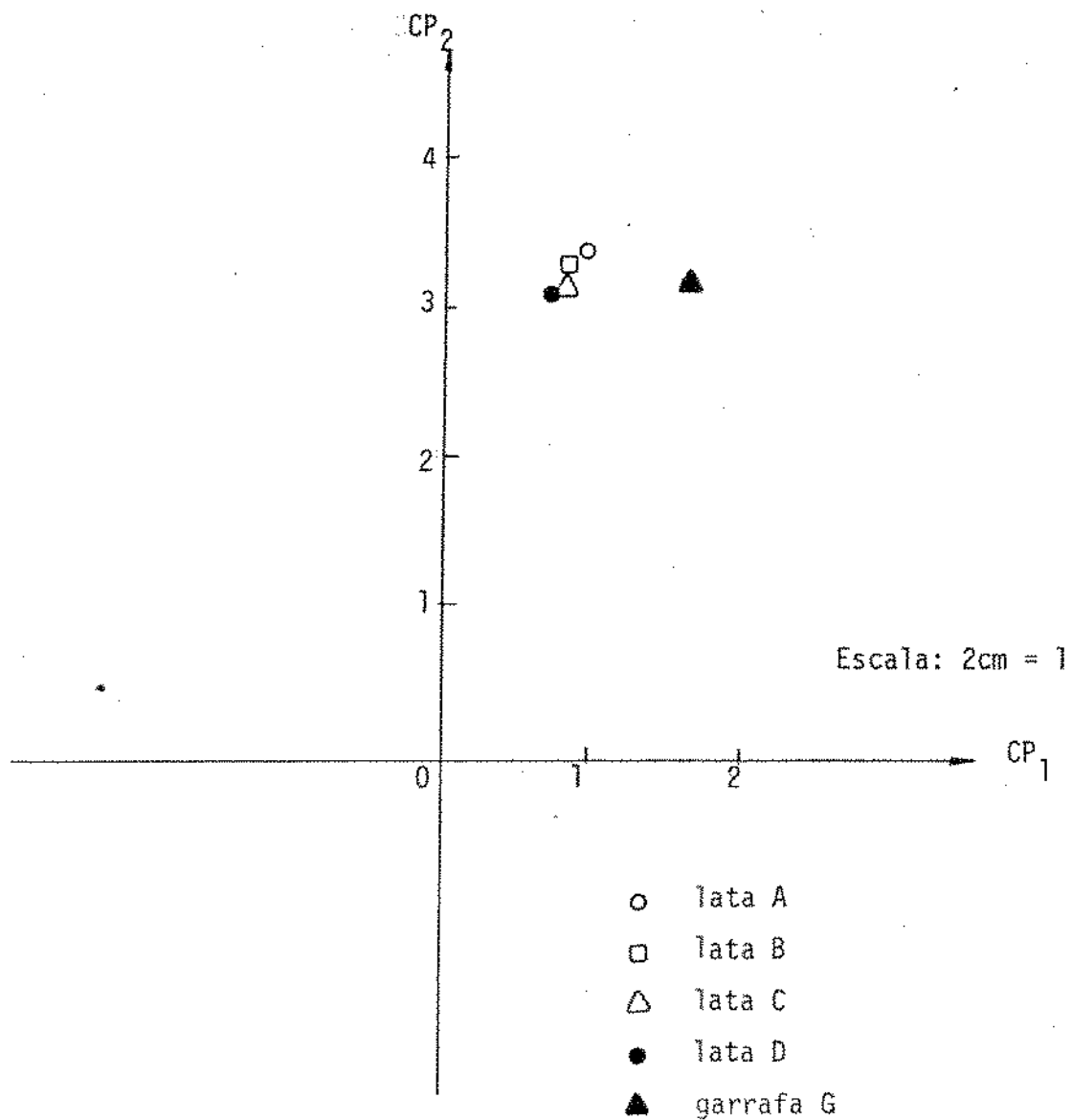
A percentagem de variaçã explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,27%.

FIGURA 68 - Posições dos tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 23°C pelo período de 180 dias.



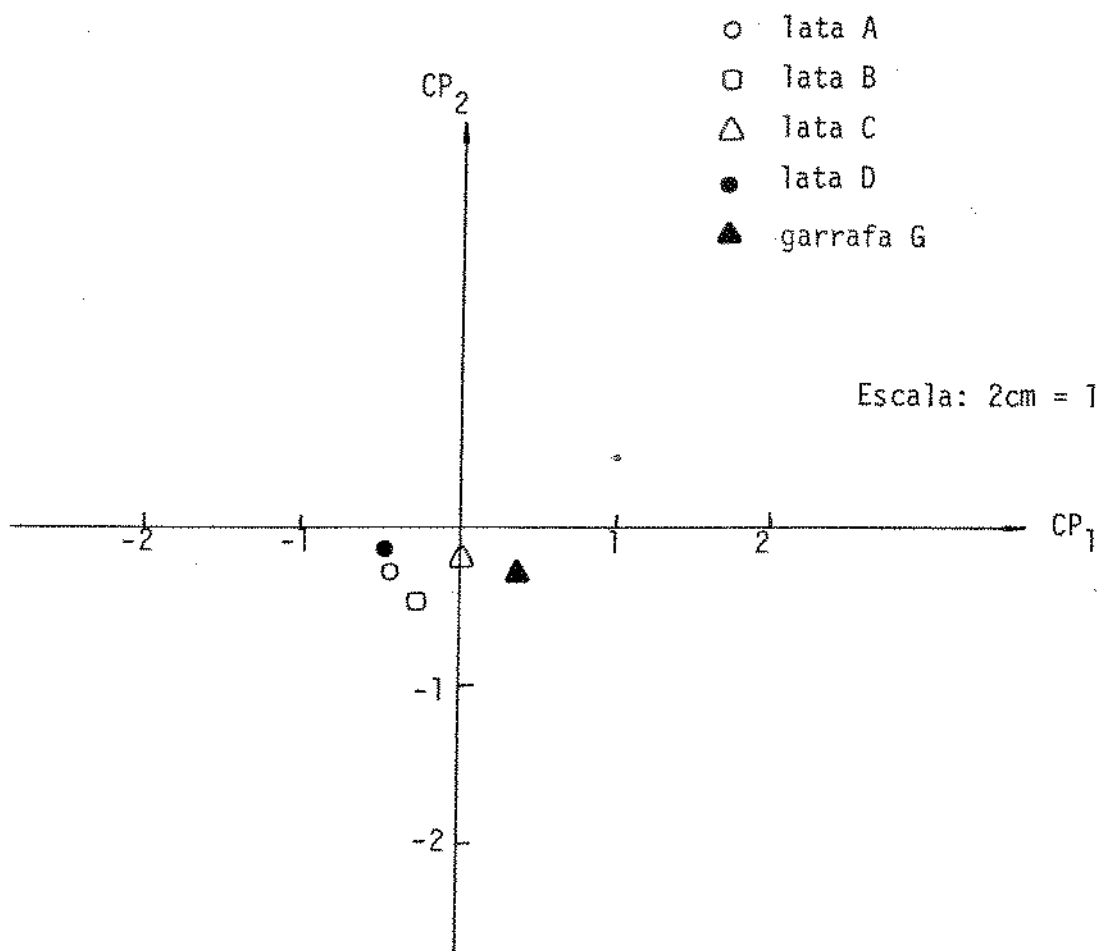
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,95%.

FIGURA 69 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado à 35°C pelo período de 15 dias.



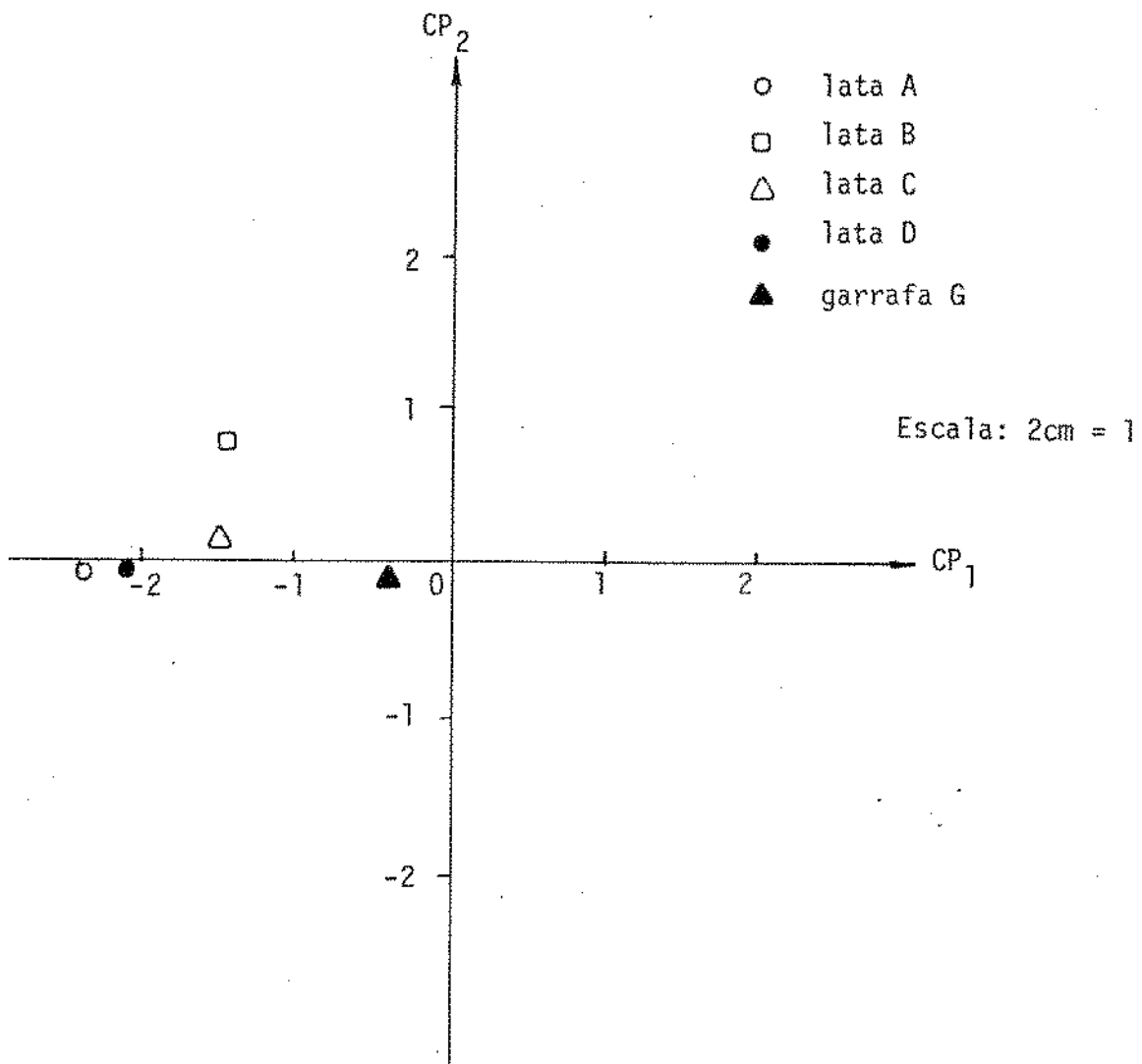
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,91%.

FIGURA 70 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 30 dias.



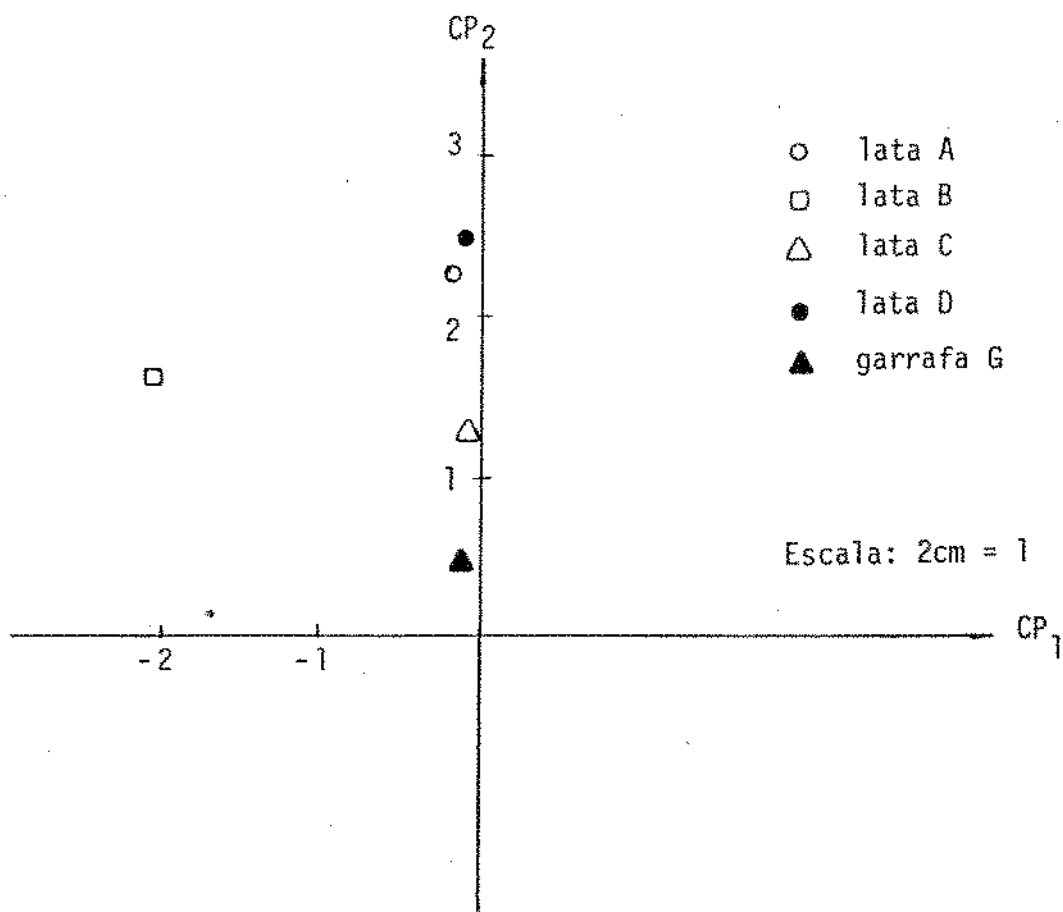
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 99,72%.

FIGURA 71 - Posições dos cinco tratamentos em relação dos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 49 dias.



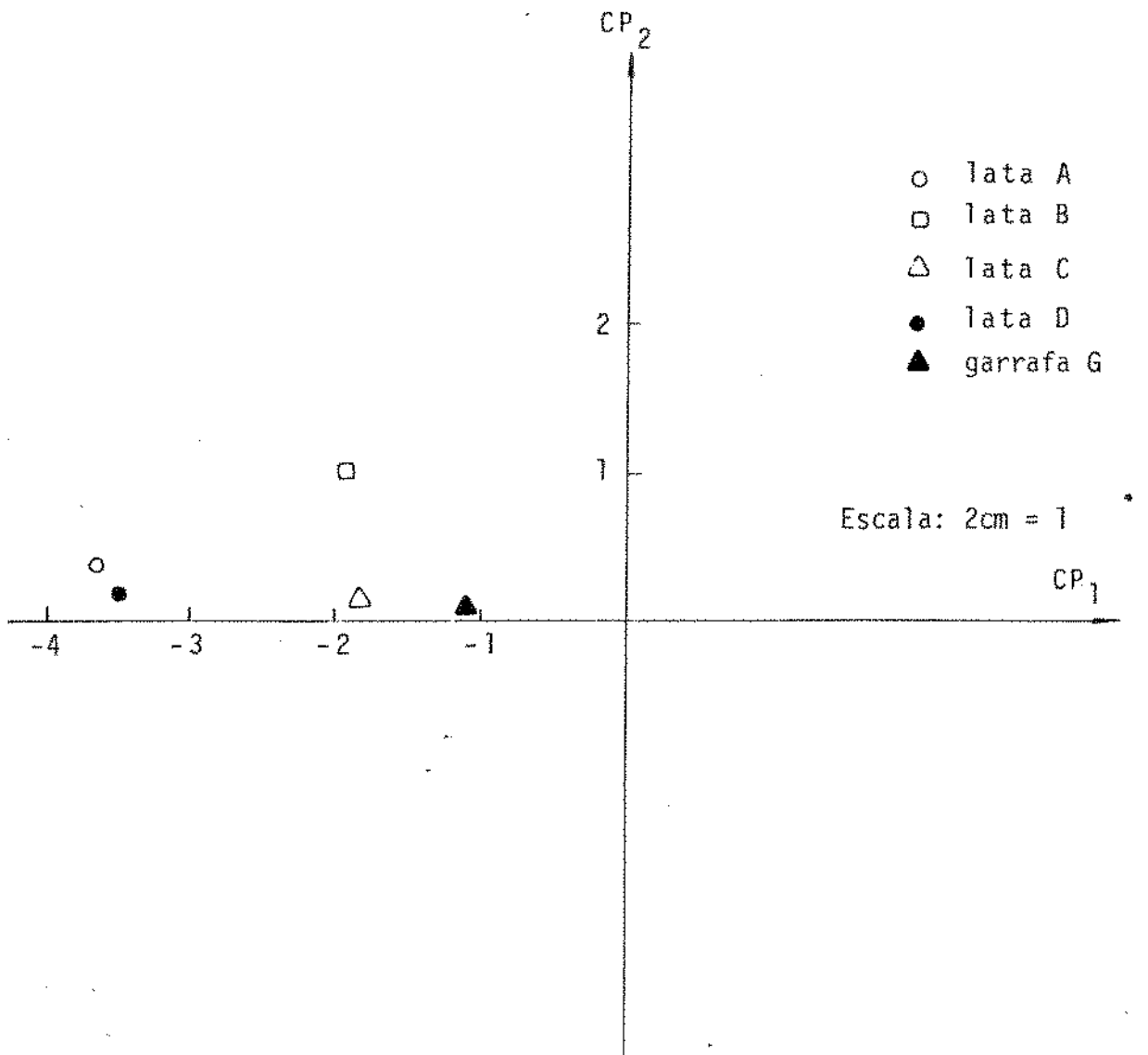
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 97,91%.

FIGURA 72 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 62 dias.



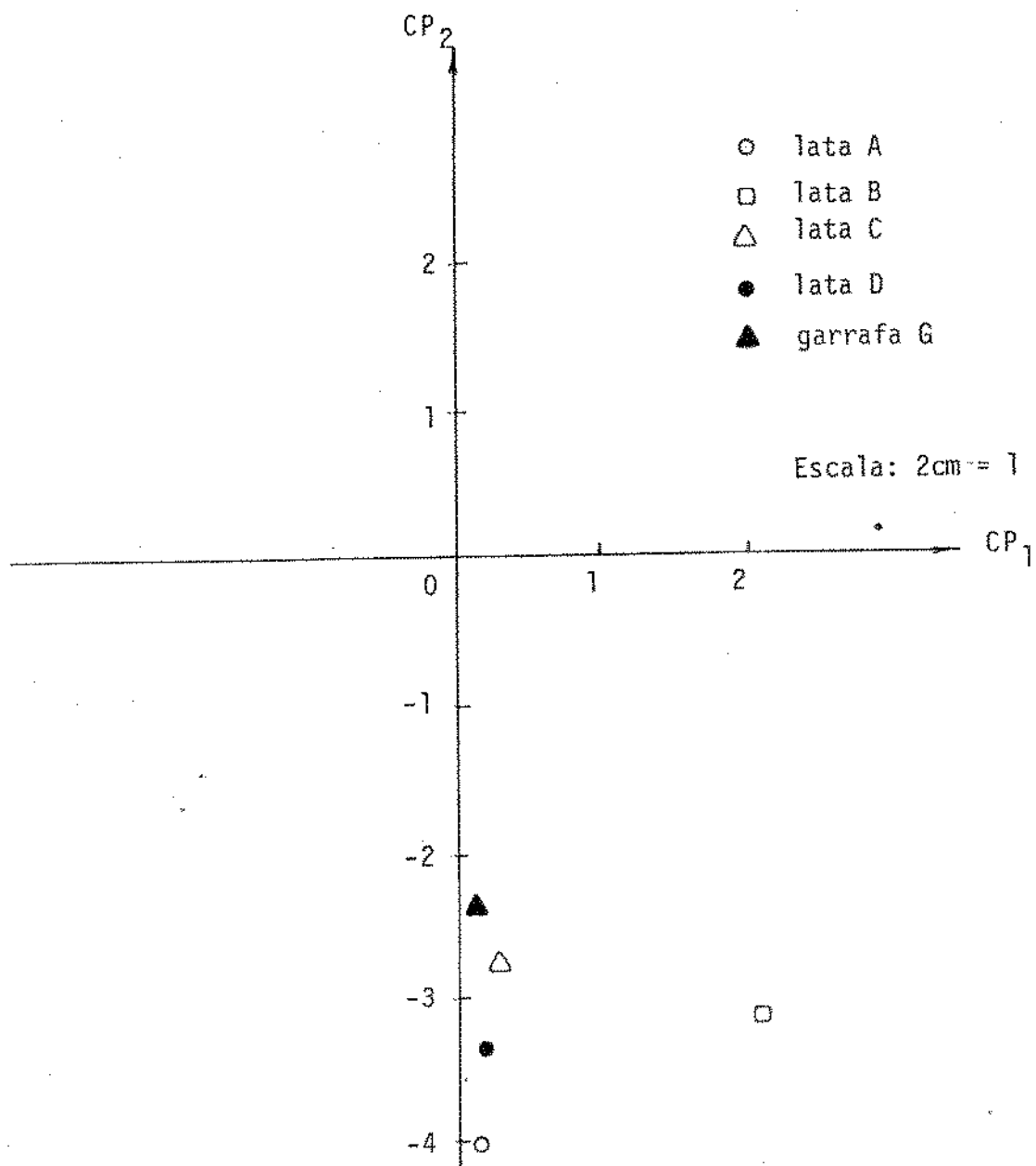
A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 90,64%.

FIGURA 73 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 75 dias.



A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 98,41%.

FIGURA 74 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 90 dias.



A percentagem de variação explicada pelos dois primeiros componentes principais (CP) é 97,15%.

FIGURA 75 - Posições dos cinco tratamentos em relação aos dois primeiros componentes principais para refrigerante de limão armazenado a 35°C pelo período de 105 dias.

peratura na qualidade sensorial da bebida. O distanciamento entre os pontos representando os tratamentos a 23°C é menor que o distanciamento ocorrido a 35°C, para uma mesma época de estocagem.

O efeito da temperatura também foi encontrado por LYON (48) para refrigerante cola estocado a 10°C, 20°C e 30°C. O tempo de estocagem não foi esclarecido. Verificou-se que os perfis de sabor foram dramaticamente alterados na bebida estocada a 30°C, quando comparada com as outras duas condições de temperatura. Não encontrou diferença significativa entre a mesma bebida estocada a 10°C e 20°C.

Na comparação das embalagens, verifica-se não ter havido diferença entre o produto acondicionado em latas com a garrafa a zero dia de estocagem. Esse resultado está de acordo com o obtido por TAYLOR & LYON (98). Os mesmos autores investigaram o efeito do tempo de estocagem de 6 meses (não especificam a temperatura) para refrigerante cola e de limão de baixa caloria. Para esse último, encontraram um aumento nos atributos aquoso e doce durante a estocagem. Esses resultados concordam parcialmente com os obtidos nesse estudo, pois embora o atributo aquoso tenha aumentado para as duas temperaturas utilizadas, esse desempenho não ficou claro para o atributo doce, que sofreu pouca modificação durante as diferentes épocas de análise. Essa diferença pode ser porque o refrigerante estudado por TAYLOR & LYON era de baixa caloria.

A presença de sabores desagradáveis, como o metálico, rançoso ou de plástico em refrigerante de limão foi documentada por TAYLOR (99), ao realizar análise de perfil de sabor em amostras comerciais dessa bebida. Embora não tenha sido feita a definição desse sabor rançoso, pode-se dizer que esteja relacionado com o sabor oxidado detectado pelos provadores neste estudo. Provavelmente, esse sabor oxidado seja devido à formação de terpenos e oxidação de aldeídos

presentes principalmente em aromas de frutas, conforme descrição feita por FENAROLI (29).

A alteração sensorial de refrigerantes devido ao tempo de estocagem também foi verificada por MCBRIDE & RICHARDSON (64), estudando seis marcas comerciais de bebida em garrafas de vidro e latas de alumínio, inclusive de refrigerante de limão. Esse sofreu alterações em maior intensidade em relação aos restantes, quando acondicionado em lata.

As Tabelas 60 e 61 apresentam as médias das cores amarela e vermelha para o refrigerante nas latas A, B, C e D e garrafa G durante o período de estocagem. Na estocagem a 23°C, embora haja diferença significativa na cor vermelha entre zero e quinze dias para as latas A, B, C, D e garrafa G e entre os 15 e 30 dias para a lata D e garrafa G, verifica-se que, a partir dessa última época, os valores se mantêm constantes por todo o período de estocagem para as diversas embalagens. A cor amarela foi idêntica para as cinco embalagens, em todas as análises, tendo ocorrido uma ligeira modificação apenas entre 62 e 90 dias. Portanto não foi possível perceber diferenças notórias de cor no produto das diversas embalagens e o tempo de estocagem teve pouca influência na mesma.

O refrigerante estocado a 35°C também sofreu pequena alteração na cor vermelha durante o armazenamento e não houve diferença entre as embalagens. O mesmo ocorreu na cor amarela para A, C, D e G. A embalagem B mostrou valores maiores para a cor amarela, a partir dos 120 dias, o que se relaciona com as altas concentrações de ferro dessas amostras na mesma época.

Verificou-se que o método físico utilizado para determinação de cor no produto foi insuficiente para detectar pequenas alterações. A modificação da cor amarela devido à presença do ferro só ocorreu para níveis muito acima do aceitável para o refrigerante.

TABELA 60 - Médias das cores vermelha e amarela atribuídas às diferentes embalagens segundo o tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Tempo de Estocagem (dias)	Embalagem		Vermelha						Amarela							
			A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
0			0,12a	0,10a	0,12a	0,10a	0,10a	0,10a	0,10a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
15			0,30b	0,30b	0,28b	0,24b	0,20b			1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
30			0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30c	0,30c		1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
62			0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30c	0,30c		1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
90			0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30c	0,30c		2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
120			0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30c	0,30c		2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
150			0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30c	0,30c		2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
180			0,30b	0,30b	0,30c	0,30c	0,30c	0,30c		2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
D.M.S. (5%)			0,03	0,00	0,05	0,04	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

D.M.S. - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 61 - Médias das cores vermelha e amarela atribuídas às diferentes embalagens segundo o tempo de estocagem a temperatura de 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Tempo de Estocagem (dias)	Embalagem						Vermelha						Amarela											
	A		B		C		D		E		F		A		B		C		D		E		F	
15	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	0,20a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a	1,00a
30	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
62	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	0,50c	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
75	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
90	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
105	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
120	0,30b	0,40d	0,40d	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	0,30b	2,00b	3,00ab	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
135	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	2,00b	3,00ab	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
150	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	0,40d	2,00b	3,67b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b	2,00b
D.M.S. (5%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

D.M.S.-Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

Os resultados de pH, acidez e Brix para as embalagens e períodos de armazenamento a 23°C encontram-se nas Tabelas 62 a 64, respectivamente, e para a estocagem a 35°C nas Tabelas 65 a 67, respectivamente.

Para as referidas análises, é importante distinguir entre as significâncias estatística e prática. Embora existam valores em determinadas épocas que se diferem estatisticamente, na prática, não representam modificação da bebida, pois demonstram a própria variação entre amostras.

As Tabelas 68 e 69 apresentam os volumes de ar e de CO₂ presentes no interior das embalagens para os diversos períodos de estocagem a 23°C. Verifica-se que o conteúdo de CO₂ foi bastante semelhante para todas as embalagens (Tabela 69) e que embora existam valores entre as épocas que se diferem estatisticamente, não existe significância prática, pois refletem a própria variação entre amostras, não tendo, portanto, ocorrido perda no conteúdo de CO₂ durante a estocagem.

Para o volume de ar (Tabela 68), não ocorreu diferença significativa entre as épocas para embalagens B, C, D e G. Para a embalagem A, o valor aos 90 dias diferiu em relação a zero e 30 dias. Também aqui não existe significância prática nessa diferença. Note-se que o volume de ar no interior da garrafa é muito maior que o existente nas latas. Isso é função do volume do espaço-livre e da própria necessidade de eliminação do oxigênio presente no ar. O ar é considerado uma contaminação em bebidas carbonatadas, pois interfere no volume correto de gás na embalagem e tem uma maior tendência a escapar, por não se dissolver tão rapidamente quanto o CO₂ em água. O ar também é um fator de perda de cor e sabor devido ao oxigênio presente e pode provocar o escurecimento e deterioração do disco interno das tampas de garrafas, resultando em sabores estranhos (110). O sabor rançoso ou de terpenos, algumas vezes perceptível em bebidas produzidas há longo tempo, é causado pela ação do

TABELA 62 - pH médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	G
0	3,18a	3,28a	3,17a	3,35ab	3,37a
15	3,28b	3,29a	3,28b	3,31abc	3,33a
30	3,29b	3,31a	3,29b	3,48a	3,37a
62	2,90c	2,92b	2,91c	3,09bc	3,11b
90	3,13ad	3,11c	3,12ad	3,17bc	3,21c
120	3,07d	3,06c	3,08de	3,08bc	3,05d
150	3,06d	3,07c	3,06e	3,06c	3,03d
180	3,05d	3,06c	3,06e	3,05c	3,05d
D.M.S. (5%)	0,08	0,11	0,05	0,28	0,08

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 63 - Acidez média do refrigerante (g ácido cítrico/100ml refrigerante) segundo as embalagens e tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	E
0	0,14a	0,13a	0,13a	0,14a	0,14a
15	0,13a	0,14a	0,13a	0,13a	0,15a
30	0,14a	0,14a	0,14a	0,14a	0,14a
62	0,13a	0,13a	0,13a	0,13a	0,14a
90	0,14a	0,14a	0,14a	0,14a	0,14a
120	0,14a	0,14a	0,14a	0,14a	0,14a
150	0,13a	0,14a	0,14a	0,14a	0,14a
180	0,13a	0,13a	0,13a	0,13a	0,13a
D.M.S. (5%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 64- Brix médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem à temperatura de 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	G
0	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a
15	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a
30	11,36b	11,36b	11,36b	11,36b	11,36b
62	11,43c	11,43c	11,43c	11,43c	11,43c
90	11,14d	11,14d	11,14d	11,14d	11,14d
120	11,14d	11,14d	11,14d	11,14d	11,14d
150	11,21e	11,21e	10,71e	11,21e	11,21e
180	11,43c	11,43c	11,43c	11,43c	11,43c
D.M.S. (5%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 65 - pH médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem a 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	G
0	3,21abc	3,37a	3,18bcde	3,30ab	3,39a
15	3,29a	3,30ab	3,33a	3,30ab	-
30	3,24ab	3,24bc	3,30ab	3,34a	-
49	3,28a	3,25bc	3,25abc	3,25abc	3,21b
62	3,21abc	3,21bc	3,21abcd	3,15bcd	3,08cd
75	3,15bcd	3,17cd	3,10de	3,12cde	3,11bcd
90	3,13cd	3,16cd	3,17cde	3,15bcd	3,10bcd
105	2,93e	3,99e	2,95f	2,96e	2,95d
120	3,08d	3,07de	3,08e	3,07de	3,05cd
135	3,11cd	3,09de	3,10de	3,11cde	3,12bc
150	3,10cd	3,12d	3,08e	3,09cde	3,11bcd
D.M.S. (5%)	0,11	0,10	0,12	0,17	0,12

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 66 - Acidez média do refrigerante (g ácido cítrico/100ml refrigerante) segundo as embalagens e tempo de estocagem a 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	G
0	0,13a	0,13ab	0,14ab	0,13a	0,14a
15	0,14a	0,15a	0,15a	0,14a	-
30	0,14a	0,14ab	0,14ab	0,14a	-
49	0,14a	0,14ab	0,14ab	0,14a	0,14a
62	0,13a	0,13b	0,13b	0,13a	0,13a
75	0,13a	0,13ab	0,13b	0,13a	0,13a
90	0,13a	0,13ab	0,13b	0,13a	0,13a
105	0,14a	0,13ab	0,14ab	0,13a	0,14a
120	0,14a	0,14ab	0,14ab	0,14a	0,13a
135	0,13a	0,14ab	0,14ab	0,14a	0,13a
150	0,14a	0,14ab	0,14ab	0,14a	0,14a
D.M.S. (5%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 67 - Brix médio do refrigerante segundo as embalagens e tempo de estocagem a 35°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	G
0	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a
15	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a	11,52a
30	11,36b	11,36b	11,36b	11,36b	11,36b
49	11,36b	11,36b	11,36b	11,36b	11,36b
62	11,43c	11,43c	11,43c	11,43c	11,43c
75	11,07d	11,07d	11,07d	11,07d	11,07d
90	11,14e	11,14e	11,14e	11,14e	11,14e
105	11,14e	11,14e	11,14e	11,14e	11,14e
120	11,14e	11,14e	11,14e	11,14e	11,14e
135	11,28f	11,28f	11,28f	11,28f	11,28f
150	11,21g	11,21g	11,21g	11,21g	11,21g
D.M.S. (5%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 68 - Volume médio de ar (ml) em função das embalagens e tempo de estocagem a 23°C, e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	G
0	3,41a	2,60a	2,28a	2,93a	13,66a
15	2,46ab	3,26a	2,41a	2,86a	15,06a
30	3,39a	2,91a	3,16a	2,57a	12,46a
62	2,42ab	2,60a	2,14a	1,79a	13,46a
90	1,78b	2,28a	1,60a	1,96a	13,31a
120	2,04ab	3,11a	1,94a	2,02a	13,74a
150	2,14ab	2,31a	2,17a	2,04a	12,18a
180	2,33ab	2,15a	2,58a	2,19a	12,94a
D.M.S. (5%)	1,42	1,81	2,01	1,27	3,97

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

As médias acompanhadas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey.

TABELA 69 - Volume médio de CO₂ dissolvido em um volume de água em função das embalagens e tempo de estocagem a 23°C e suas comparações pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

Tempo de estocagem (dias)	Embalagem				
	A	B	C	D	G
0	3,15b	3,00a	2,99ab	3,00ab	3,86a
15	3,01a	2,99a	2,98ab	2,97ab	3,01d
30	3,01a	2,84a	2,79a	2,96a	3,54b
62	3,08ab	3,01a	2,88a	2,92a	3,45b
90	2,94a	2,97a	2,94a	2,88a	3,60b
120	2,89a	2,94a	2,80a	2,85a	3,28c
150	3,10ab	3,05ab	3,00ab	3,01ab	3,50bc
180	3,41b	3,33b	3,28b	3,28b	3,43bc
D.M.S. (5%)	0,35	0,29	0,33	0,31	0,22

D.M.S. (5%) - Diferença mínima significativa do teste de Tukey ao nível de significância de 5%.

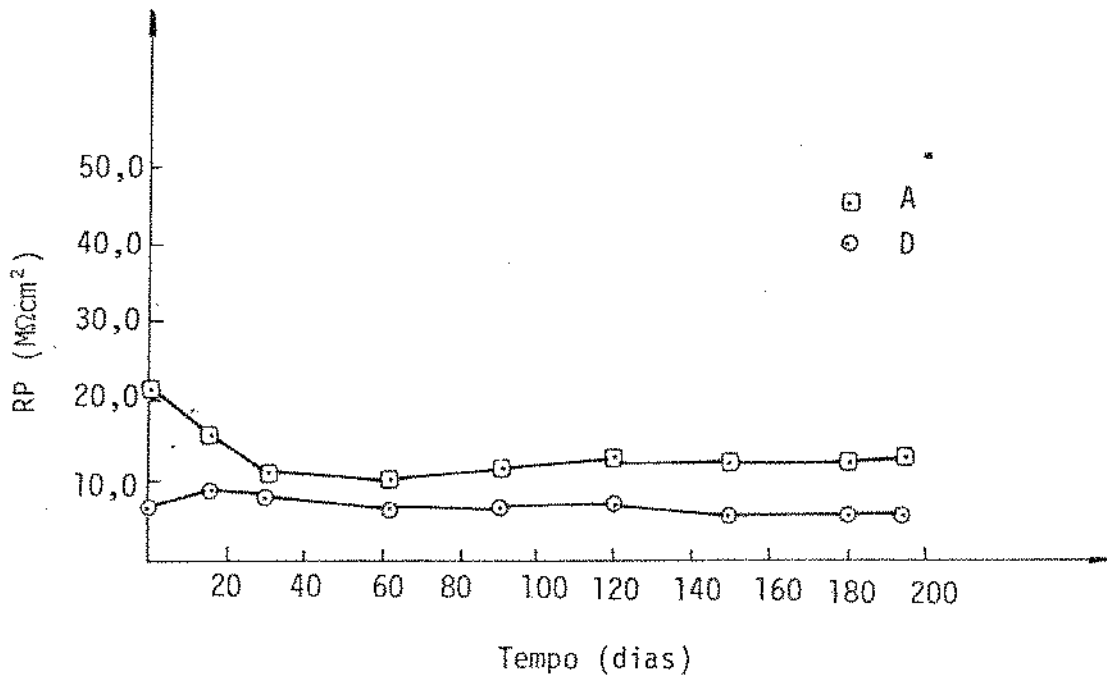
As médias acompanhadas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey.

oxigênio dissolvido na fase aquosa ou presente no espaço-livre do recipiente. Como já citado anteriormente, além dos terpenos, também alguns aldeídos presentes especialmente em aromas de frutas podem ser prontamente oxidados, acelerando o processo de degradação em bebidas (29).

Em embalagens metálicas, o ar, mais especificamente o oxigênio, tem o efeito de acelerar a corrosão e, nesse caso, sua redução dentro da embalagem assume uma importância maior que para garrafas de vidro. O oxigênio acelera a corrosão porque, ao se reduzir, favorece a oxidação do metal, uma vez que essa redução é um processo catódico concorrente de eficácia muito maior que o da ativação do hidrogênio (59).

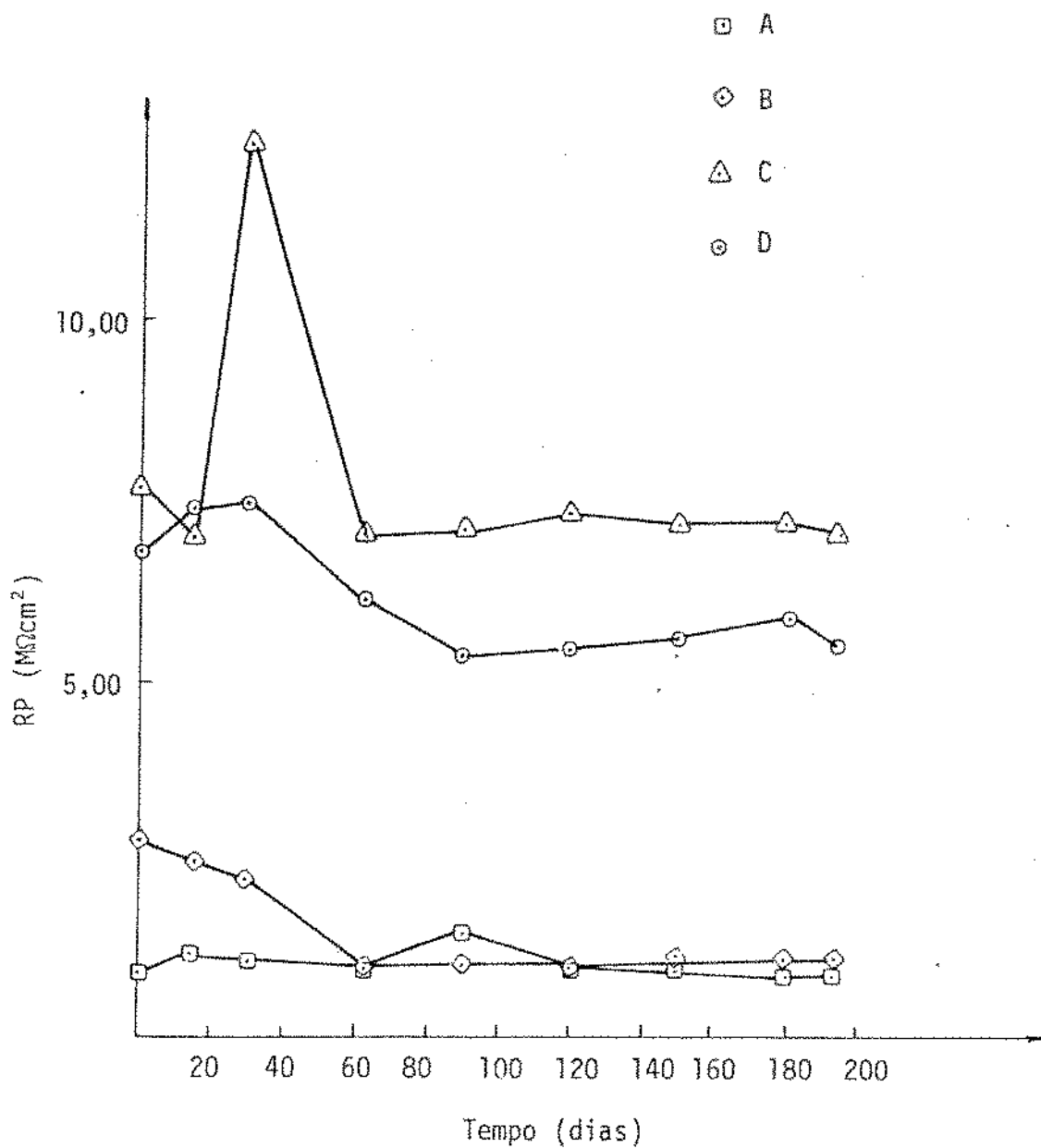
Não existem valores especificados para o conteúdo de ar em embalagens de bebidas carbonatadas. A nível industrial adota-se o valor de 2mL de ar em latas com conteúdo de 350mL. De acordo com os resultados obtidos na avaliação visual interna, avaliação sensorial e determinação da concentração de ferro no produto, nas diferentes embalagens, verifica-se que o conteúdo de ar na lata da ordem de 3mL não é problemático do ponto de vista da corrosão, quando a proteção da folha-de-flandres através do uso de vernizes é efetiva, como é o caso das embalagens D, C e A. No caso da embalagem B, onde a porosidade do verniz era maior e o material consistia de folha cromada, o oxigênio presente no ar deve ter agido como acelerador das reações de corrosão.

Os resultados da aplicação da técnica eletroquímica de resistência à polarização (RP) de amostras do corpo e da região de soldagem são apresentados nas Figuras 76 e 77, respectivamente. Não foram plotados os valores de RP nas amostras do corpo das latas B e C, porque estavam acima da sensibilidade do equipamento, isto é, os valores de corrente medidos foram abaixo do limite mínimo detec



(1) Média de duas determinações.

FIGURA 76 - Medida de resistência à polarização⁽¹⁾ em função do tempo para amostras do corpo das latas A e D.



(1) Média de duas determinações

FIGURA 77 - Medida de resistência à polarização⁽¹⁾ em função do tempo para amostras da região de soldagem das latas A, B, C e D.

tado pelo instrumento, segundo informação de MONTANARI (71).

A autora, avaliando a resistência de amostras de folha-de-flandres soldada eletricamente por meio de corrente contínua e corrente alternada (medidas de impedância), verificou que embora exista alguma relação, não é possível obter valores numéricos de resistência à polarização em corrente contínua para resultados acima de $20\text{M}\Omega\text{cm}^2$. O equipamento utilizado foi idêntico ao deste estudo.

O corpo da lata A apresentou uma resistência à corrosão um pouco maior que D, embora não haja diferença significativa nesses resultados, no final do período de estocagem, ao nível de significância de 5%. A resistência à polarização do corpo A praticamente se estabilizou aos 30 dias de termoestatização a 350C , enquanto D mostrou um ligeiro aumento no primeiro período, seguido de uma diminuição que se manteve praticamente constante por todo o período.

Para as regiões de soldagem, verifica-se que C e D apresentam melhor resistência à corrosão com valores de RP superiores a A e B, embora estatisticamente não exista diferença significativa ao nível de probabilidade de 5% entre as médias das medidas de RP das latas A, B, C e D no final do período de estocagem. Os desempenhos de A e B são bastante semelhantes entre si. Em todas as amostras, verificou-se uma estabilização da medida de RP, em função do tempo. Esses resultados concordam com o citado por MASSINI (62) em relação à variação da resistência à polarização. Esse autor indica que tal variação é devido principalmente ao efeito do oxigênio dissolvido inicialmente no meio. Quando esse é reduzido, obtém-se velocidade de corrosão praticamente estável.

As curvas de polarização das amostras obtidas aos 194 dias de termoestatização a 350C permitiram o cálculo das correntes de corrosão (i_{Tafel}). A Tabela 70 apresenta esses valores junta-

TABELA 70 - Valores de correntes de corrosão obtidos pela curva de polarização e pela polarização linear em amostras das latas A, B, C e D após 194 dias a 35°C e concentração de ferro no refrigerante correspondente.

AMOSTRA	$i_{\text{corr Tafel}}$ (nA/cm ²)	$i_{\text{corr}}^{(1)} \text{ RP}$ (nA/cm ²)	[Fe] no refrigerante (ppm)
A corpo	1,16	1,53	40,40
B corpo	-	-	1,87
C corpo	3,44	-	43,29
D corpo	3,38	3,30	45,79
A solda	21,73	24,25	54,95
B solda	14,24	16,33	48,09
C solda	4,02	3,58	17,43
D solda	3,61	3,58	14,00

Resultados médios de duas determinações.

(1) Calculado a partir dos valores teóricos para as inclinações de Tafel ($b_a = 60\text{mV/ciclo log}$ e $b_c = 120\text{mV/ciclo log}$).

mente com a corrente de corrosão calculada a partir da equação de Stern & Geary (i_{RP}), usando-se os valores teóricos de 120 e 60 mV/ciclo logarítmico para os coeficientes angulares das curvas catódica e anódica, respectivamente, assim como as concentrações de ferro determinadas no refrigerante correspondente a cada célula.

Não foi possível determinar a corrente de corrosão por Tafel para o corpo das amostras B, uma vez que, nesse caso, o sistema não estava sob o controle de polarização por ativação, e sim por difusão. As Figuras 78 e 79 apresentam curvas de polarização catódica e anódica típicas, e a obtida para as amostras do corpo da lata B, respectivamente. Esse tipo de desempenho foi discutido por FONTANA (30).

A Figura 80 apresenta as correlações entre as correntes de corrosão obtidas por Tafel (i_{Tafel}) e pela medida de resistência à polarização (i_{RP}), entre a corrente de corrosão obtida por Tafel e a concentração de ferro no refrigerante da célula e entre a corrente de corrosão obtida por RP e a concentração de ferro no refrigerante da célula para a região de solda. Todas as correlações são significativas ao nível de probabilidade de 5%. Existe, portanto, uma correspondência entre os dois tipos de medida eletroquímica para o sistema estudado. Assim, o uso da polarização linear pode substituir a curva de polarização, pois apresenta as vantagens de ser de execução mais rápida e simples e por provocar somente pequenas alterações na superfície da amostra ou no meio utilizado.

Foram feitas comparações entre os resultados das medidas eletroquímicas entre amostras e em relação aos outros parâmetros estudados. Pelas técnicas eletroquímicas, verifica-se que a lata B apresentou um corpo muito bem protegido pelo verniz, devido provavelmente à propriedade de boa aderência a vernizes inerente à folha cromada, porém, a região de solda não apresentou proteção suficiente co-

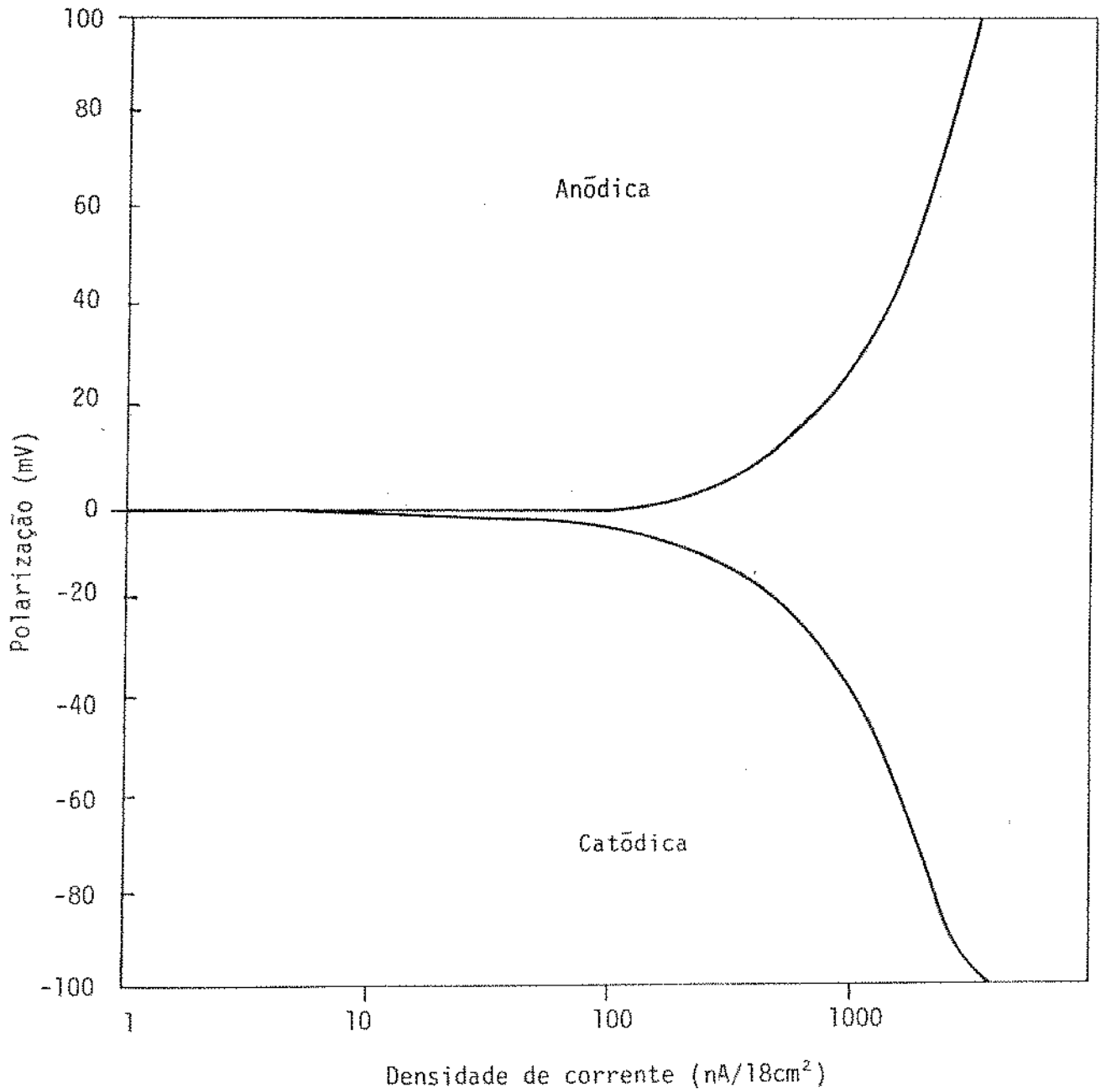


FIGURA 78 - Curvas de polarização catódica e anódica em amostra do corpo da lata D após 194 dias de contato com o refrigerante "SODA".

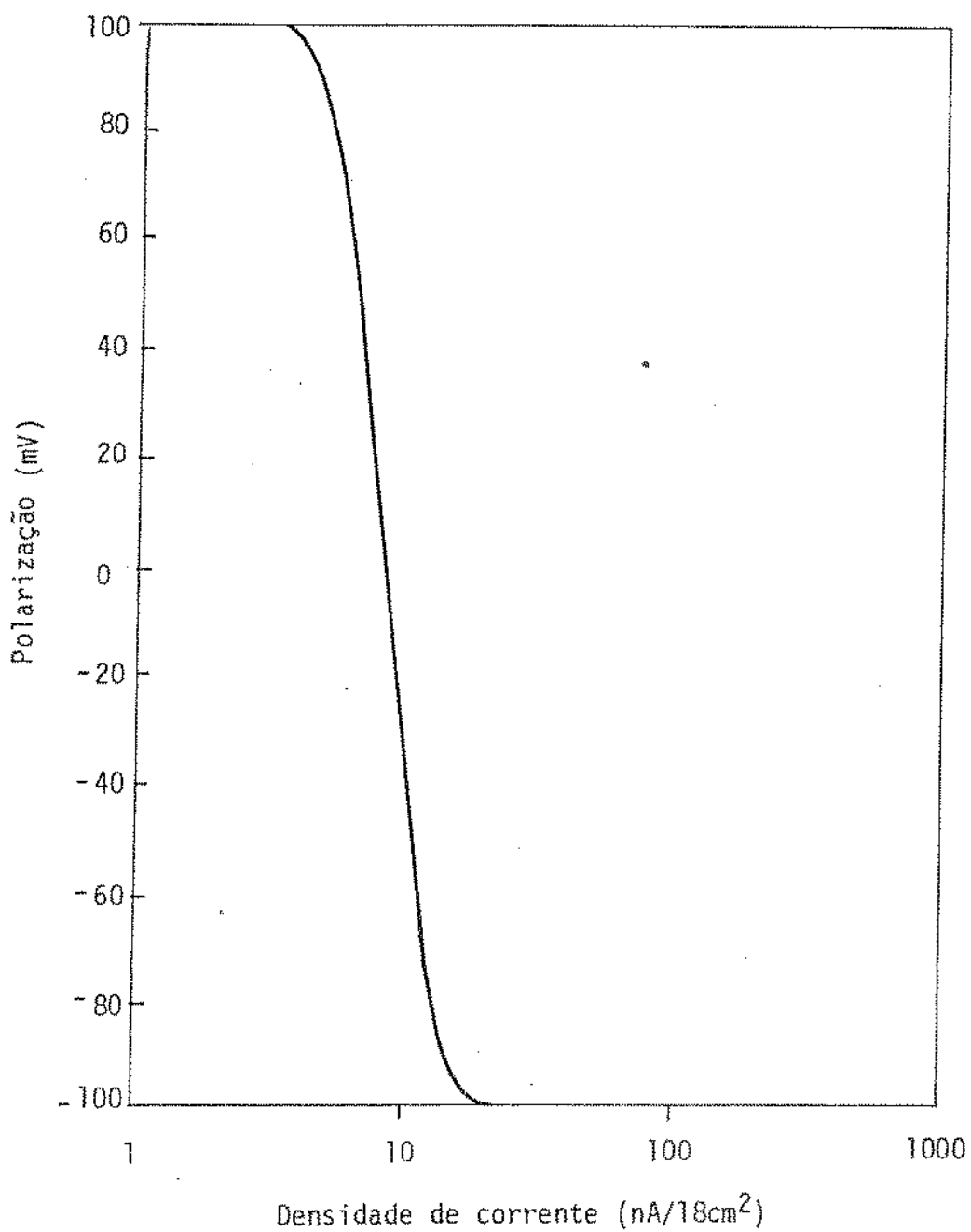


FIGURA 79 - Resultado da polarização potencioestática de amostra do corpo da lata B após 194 dias de contato com o refrigerante "SODA".

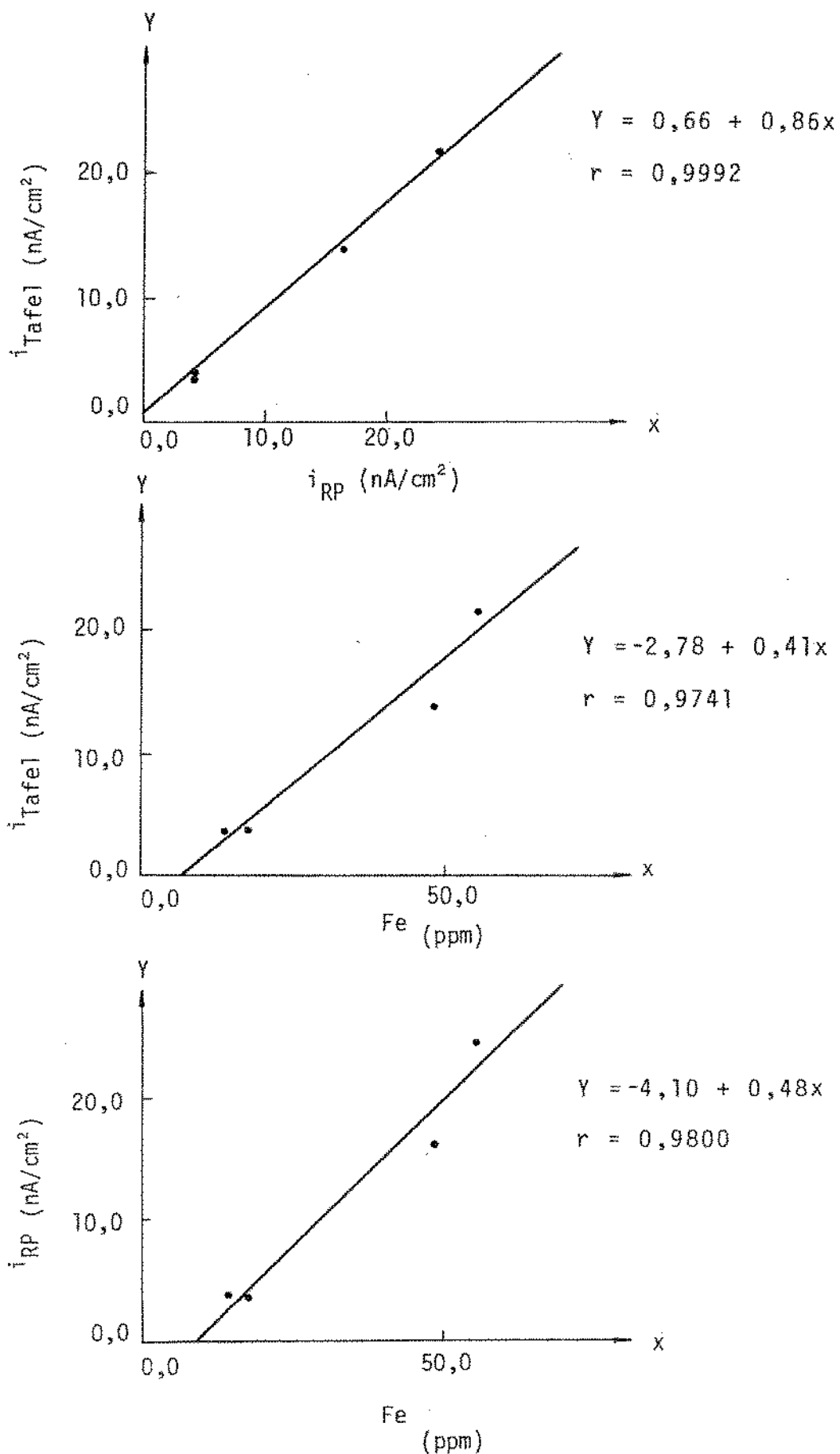


FIGURA 80 - Correlações entre as correntes de corrosão (ppm) obtidas pela medida de RP e curvas de polarização em células com amostras da região de soldagem das latas A, B, C e D usando como eletrólito o refrigerante "SODA" e correlações entre as correntes de corrosão e a concentração de ferro no refrigerante da célula.

mo foi verificado pela concentração de ferro no produto, avaliação visual da lata e avaliação sensorial da bebida.

Para a lata A, as medidas eletroquímicas não se relacionam com o verificado pelo estudo de vida-de-prateleira, uma vez que, pelos resultados de RP e $i_{corr.}$, sua velocidade de corrosão seria semelhante à da lata B, o que não foi detectado nos testes de vida-de-prateleira.

A lata C apresentou altos valores de RP no corpo da lata, concordando com a mesma medida para o corpo da lata sem verniz (Figura 44). Analisando os resultados de i_{Tafel} e i_{RP} na região de soldagem, verifica-se que são muito semelhantes aos obtidos para a lata D. Isto concorda com os valores obtidos para a concentração de ferro na bebida, onde se verifica não haver diferença significativa para a corrosão das latas C e D. A análise das medidas eletroquímicas da lata D, por sua vez, mostra que, embora a região de solda tenha uma boa proteção de verniz, a proteção do corpo é semelhante àquela verificada para a lata A. Portanto, a diferença (não significativa) de ferro encontrada no produto da lata A em relação a D deveria ser proveniente da região de soldagem e não do corpo da lata.

Verificam-se, portanto, dificuldades na interpretação dos resultados das medidas eletroquímicas e sua incompatibilidade em alguns casos com os outros parâmetros determinados. Também a estimativa da vida-de-prateleira do produto por esses resultados, realizada pela aplicação da lei de Faraday, apresentou valores totalmente discordantes daqueles determinados pela avaliação sensorial e pela concentração de ferro encontrada no produto.

Embora se deva fazer a ressalva de que o número de amostras analisadas deveria ter sido maior para que se pudesse tirar conclusões mais acertivas, o que não ocorreu devido a limitações laboratoriais, pode-se dizer que as medidas eletroquímicas forneceram in-

dicações do desempenho de materiais metálicos envernizados frente a refrigerante de limão, mas não poderiam ser utilizadas na estimativa de sua vida-de-prateleira.

4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Os resultados da microscopia e da microanálise são apresentados no apêndice II.

Nas Figuras 10 e 41 desse apêndice, verifica-se as boas condições dos dois tipos de soldagem elétrica, a despeito das diferenças existentes entre elas.

As amostras A, B e C apresentam presença marcante de bolhas no verniz, embora na maioria das análises realizadas com amostra C não houve exposição do metal. O verniz em D apresenta-se em melhor condição em relação aos outros. Nesta amostra não se verificou diferença com relação ao período de estocagem. As amostras C apresentaram pouca alteração, seguida de A. Em B a alteração durante a estocagem é nítida, e foi observada grande quantidade de pontos de corrosão na amostra aos 180 dias de estocagem a 23°C.

V. CONCLUSÕES

1. A vida-de-prateleira determinada no refrigerante de limão acondicionado nos três tipos de latas em folha-de-flandres (duas produzidas pelo processo convencional e uma pelo processo Soudronic de soldagem elétrica) e na garrafa de vidro foi entre 120 e 150 dias para a estocagem a 23°C e entre 90 a 105 dias para a estocagem a 35°C, sendo que o fator determinante foi a perda de qualidade sensorial da bebida. O refrigerante acondicionado em lata em folha cromada produzida pelo processo de soldagem elétrica Conoweld apresentou vida-de-prateleira entre 90 e 120 dias na estocagem a 23°C e entre 62 e 75 dias na estocagem a 35°C, e o fator limitante foi o nível de ferro no produto devido à corrosão da embalagem e sua conseqüente alteração no sabor da bebida.

2. O refrigerante de limão tem sua vida-de-prateleira altamente dependente das características organolépticas, tanto no acondicionamento em garrafas de vidro como em embalagens metálicas. As principais alterações ocorridas no refrigerante "Soda" nos diversos tipos de embalagem foram o aparecimento do "sabor oxidado" que está relacionado com a deterioração dos aromas do produto e "sabor metálico", havendo também uma perda no sabor de limão e aumento no sabor aguado.

3. Os três tipos de latas em folhas-de-flandres apresenta-

ram um bom desempenho pelos seis meses de estocagem, havendo pequena diferença entre si. Na lata em folha-de-flandres produzida pelo processo Soudronic a proteção por meio de revestimento orgânico impediu a interação do produto com a região de soldagem, onde o aço-base estaria exposto, o mesmo não ocorrendo com a lata em folha cromada produzida pelo processo Conoweld.

4. Os resultados da caracterização das latas quanto à porosidade do verniz e proteção da região de soldagem relacionaram-se com as diferenças no desempenho em todos os tipos de latas estudadas, verificadas no estudo de vida-de-prateleira.

5. As temperaturas de estocagem selecionadas para o estudo tiveram pouca influência no desempenho dos três tipos de latas em folha-de-flandres, em função principalmente de suas boas características de proteção contra a interação com o produto. Para a lata em folha cromada essa influência não ficou suficientemente clara devido à grande variabilidade existente nas amostras, conforme verificado pela determinação da porosidade do verniz, avaliação visual interna da embalagem, concentração de ferro e avaliação organoléptica do produto. Nesse caso recomenda-se o uso de uma amostragem maior em estudos de desempenho.

6. As medidas eletroquímicas de resistência à polarização e curvas de polarização de Tafel deram informação sobre o desempenho das embalagens mas não podem ser utilizadas na estimativa da vida-de-prateleira do refrigerante de limão acondicionado nas latas estudadas. A avaliação das amostras das latas em microscópio eletrônico possibilitou a visualização e confirmação da formação de pontos de corrosão e existência de defeitos no sistema de envernizamento das embalagens.

7. Finalmente conclui-se que a lata em folha-de-flandres pro

duzida pelo processo de soldagem elétrica Soudronic apresenta desempenho comparável à lata de folha-de-flandres produzida pelo mesmo fabricante pelo processo convencional (solda Sn/Pb) no acondicionamento de refrigerante de limão, sendo adequada a esse tipo de aplicação. A lata em folha cromada produzida pelo processo Conoweld apresenta-se inferior à lata convencional proveniente do mesmo fabricante, sendo a soldagem a região determinante desse desempenho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLAN, J.E. The determination of iron and manganese by atomic absorption. *Spectrochimica Acta*, New York, 10:800-806, 1959.
2. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official and tentative methods of the A.O.C.S.* Champaign, 1962 5p. (Official method, Cc13b-45).
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 14.ed., New York, 1975.
4. ANTHONY, K.; ENNIS, D. & COOK, P. Lemon juice color evaluation: sensory and instrumental studies. *Journal of Food Science*, Chicago, 49:1435-1437, 1984.
5. ARISTOTILE, R.; BARBIERI, G. & SERRA, R. Problematiche connesse alla produzione di corpi scatola di banda stagnata elettrolitica saldati elettricamente. *Industria Conserve*, Parma, 58: 227-234, 1983.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Rugosidade das superfícies.* São Paulo, 1980. 10p. (Norma NBR 6405/80).
7. _____ *Folhas-de-flandres simplesmente reduzidas; especificação.* São Paulo, 1981. 7p. (Norma NBR 6647/81).

8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Determinação da dureza Rockwell; método de ensaio*. São Paulo, 1982. 2p. (Norma NBR 7407/82).
9. _____ *Folhas-de-flandres. Determinação do revestimento de estanho pelo método coulométrico (eletrolítico); método de ensaio*. São Paulo, 1984. 10p. (Norma NBR 8481/84).
10. _____ *Folhas-de-flandres e folhas cromadas duplamente reduzidas; especificação*. São Paulo, 1985. 7p. (Norma NBR 8752/85).
11. BAKER, A.S. & SMITH, R.L. Preparation of solutions for atomic absorption analysis of Fe, Mn, Zn and Cu in plant tissue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 22 (1):103-107, 1974.
12. BARBIERI, G.; MILANESE, G. & CORRADI, T. Scatole saldate elettricamente. *Industria Conserve*, Parma, 58:86-89, 1983.
13. BINNS, F.; ENSOR, R.J. & MACPHERSON, A.L. Metal content of United Kingdom and Overseas Lager Beers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 29:71-74, 1978.
14. BLAKE, C.J. *Sample preparation methods for the analysis of metals in foods by atomic absorption spectrometry - a literature review*. Surrey, Laboratories of the British Food Manufacturing Industries Research Association, 1980. (Scientific & Technical Surveys, 122).
15. BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria de Inspeção de Produto Vegetal. *Complementação de padrões de identidade e qualidade para suco e refrigerante de limão ou lima ácida*. Brasília, s.d. 20p.

16. BRITTON, S.C. *Tin versus corrosion*. Middlesex, International Tin Research Institute, 1975. (Publication, 510).
17. BYRNE, M. Cutting the cost of packaging. *Food Manufacture*, London, 58(1):49-51, 1983.
18. CATALÁ, R. & DURÁN, L. Evaluación de la resistencia a la corrosión de la hojalata para el envasado de zumos de frutas. II. Ensayos de polarización. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, Valencia, 15(3):383-393, 1975.
19. * _____ & _____ Aplicación de la técnica de polarización en la evaluación de la resistencia a la corrosión de la hojalata para el envasado de hortalizas. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, Valencia, 16(4):493-503, 1976.
20. _____ Panorámica de los envases metálicos en el mercado internacional. *Envase & Embalaje*, Caracas, 1(1):15-24, 1982.
21. _____ & CABANES, J.M. Aplicación de técnicas eletroquímicas para el estudio de los problemas de corrosión de los envases de hojalata. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, Valencia, 21(3):341-353, 1981.
22. _____ & _____ Electrochemical evaluation of shelf-life of foods canned in lacquered tinplate cans. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 3, London, 1984. *Proceedings ...*, Middlesex, International Tin Research Institute, 1984. p. 471-479.
23. CHIAPPE, W.T. Forge-welded seams. *Modern Packaging*, New York, 43(3):82-84, mar. 1970.
24. COLOUR in soft drinks manufacture. *Soft Drinks Trade Journal*, Middlesex, 32(7):270-271, 1978.

25. CONSIDINE, D.M. & CONSIDINE, G. *Food and food production encyclopedia*, New York, Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1982.
26. DABEKA, R.W.; MCKENZIE, A.D. & ALBERT, R.H. Metals and other elements. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Washington, 68(2):209-213, 1985.
27. FALKENBURG, H.R. & MCGUINNESS, R.C. New developments in interior can coating lacquers and some possible applications In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 2, London, 1980. *Proceedings ...*, Middlesex, International Tin Research Institute, 1980. p. 442-448.
28. FAZANO, C.A. & RUSSOMANO, G.L. Ensaio de materiais: dureza. *Mundo Mecânico*, p. 30-32, fev. 1985.
29. FENAROLI, G. *Fenaroli's handbook of flavor ingredients*. Cleveland, The Chemical Rubber Co.; 1971. 803p.
30. FONTANA, M. & GREENE, N. *Corrosion engineering*. New York, McGraw-Hill Inc, 1967.
31. FRANCIS, F.J. & CLYDESTALE, F.M. *Food colorimetry: theory and applications*. Westport, AVI, 1975.
32. GILLETTE, M. Applications of descriptive analysis. *Journal of Food Protection*, Ames, 47(5):403-409, may 1984.
33. GROSSENBACHER, F. *Electrical resistance welding*. Soudronic AG, 1982, 11p. (Technical information).
34. GUIDE to tinplate. Middlesex, International Tin Research Institute, s.d. (Publication, 622).

35. GUEDES, L.B.R.; ARDITO, E.F.G.; PADULA, M.; GARCIA, E.E.C.; FERNANDES, M.H.C.; CABRAL, A.C.D.; SOLER, R.M.; ORTIZ, S.A. & MADI, L.F.C. *Aspectos teóricos sobre a conservação de alimentos acondicionados em embalagens flexíveis*. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1984. 246p.
36. HALL, N.M.; JEWELL, K. & HENSHALL, J.D. Shelf-life of canned fruits and vegetables. Gloucestershire, *Campden Food Preservation Research Association*, 1982. (Technical Memorandum, 267).
37. HASLAM, J.; WILLIS, H.A. & SQUIRREL, D.C.M. *Identification and analysis of plastics*. 2.ed. London, ILIFFE Books, 1972. 748p.
38. HOCQUELLET, P. & LABEYRIE, N. Determination of tin in foods by flameless atomic absorption. *Atomic Absorption Newsletter*, Norwalk, 16(5):124-128, 1977.
39. HORWITZ, W., ed. *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 13.ed. Washington, A.O.A.C., 1980.
40. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz; métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. São Paulo, 1976, 371p.
41. INSTITUTE OF FOOD TECHNOLOGISTS. Sensory Evaluation Division. Sensory evaluation guide for testing food and beverage products. *Food Technology*, Chicago, 35(11):50-58, nov. 1981.
42. JIMÉNEZ, M.A. & GAULDIN, E. Aluminum - a friendly package for beer. *A.S.B.C. Proceedings*, p.233-243, 1964.

43. KLENIEWSKI, A. Polarisation resistance measurements as a guide to the performance of lacquered tinfoil. *British Corrosion Journal*, London, 10(2):91-98, 1975.
44. LABUZA, T.P. & SCHMIDL, M.K. Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technology*, Chicago, 39(9):57-64, 134, 1985.
45. LANDEROS, F. Principales ensayos de evaluación y control de calidad de los envases metálicos para alimentos. *Envase y Embalaje*, Caracas, 1(1):12-14, 1982.
46. LEE, K. & CLYDESTALE, F.M. Quantitative determination of the elemental, ferrous, ferric, soluble and complexed iron in foods. *Journal of Food Science*, Chicago, 44(2):549-554, 1979.
47. LUDWIGGEN, R.J. Container contribution to lead in canned foods. *La Rivista della Società Italiana dell'Alimentazione*, Roma, 11(6):369-382, 1982.
48. LYON, D.H. A technique for the characterization of flavours of canned carbonated soft drinks by sensory analysis methods. Gloucestershire, Campden Food Preservation Research Association, 1981. (Technical Memorandum, 264).
49. MADI, L.F.C.; SOLER, R.M.; GAZETA, E.F.; ORTIZ, S.A. & ALVIM, D.D. Técnicas de laboratorio de embalagens para alimentos; embalagens metálicas. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1982.
50. MAHADEVIAH, M.; EIPESON, W.E.; BALAKRISHNAN, K. & SASTRY, L.V. L. Application of polarization technique for studying the corrosion behavior of tinfoil with some fruit products. *Journal of Food Science and Technology*, Mysore, 12(5):234-237, 1975.

51. MAHADEVIAH, M.; GOWRAMMA, R.V. & NARESH, R. Welded OTS cans as an alternative to soldered can. *Journal of Food Science and Technology*, Mysore, 20(5):241-242, 1983.
52. _____; _____ & _____. Identification and screening of food lacquers for canning. *Indian Food Packer*, Mysore, 37(1)63-74, 1983.
53. MANNHEIM, C. & PASSY, N. Internal corrosion and shelf-life of food cans and methods of evaluation. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, West Palm Beach, 17(4):371-407, 1982.
54. MARSAL, P. *Identification par spectrophotométrie infra-rouge des différents types de vernis protecteurs utilisés dans l'emballage métallique*. Thionville, Centre des Reserches du Fer-Blanc, 1973. p.28-36. (Bulletin, 1973).
55. _____ *Protection intérieure de l'emballage métallique par vernissage*. Thionville, Centre de Recherches du Fer-Blanc, 1974. p.29-40. (Bulletin, 1974).
56. MASSINI, R. La corrosione della banda stagnate da parte di conserve alimentari. I- Elementi general di teoria elettrochimica dei processi di corrosione. *Industria Conserve*, Parma, 48(4):237-245, 1973.
57. _____ La corrosione della banda stagnate da parte di conserve alimentari. II- Interpretazione elettrochimica dei processi di corrosione in mezzi acidi destagnanti, privi di depolarizzanti. *Industria Conserve*, Parma, 49(2):80-94, 1974.

58. MASSINI, R. La corrosione della banda stagnata da parte di conserve alimentari. III- Sostanze che attivano i processi di corrosione. *Industria Conserve*, Parma, 50(1):3-16, 1975.
59. _____ La corrosione della banda stagnata da parte di conserve alimentari. V- Metodi elettrochimici per la misura della velocità di corrosione. *Industria Conserve*, Parma, 50(4):272-283, 1975.
60. _____; MONTANARI, A. & SPEZZANO, P. Valutazione della resistenza alla corrosione della banda stagnata mediante misure elettrochimiche. *Industria Conserve*, Parma, 56(4):267-271, 1981.
61. _____, _____ & MILANESE, G. Improvements in electrochemical techniques for evaluating the corrosion behavior of tinplate. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 3, London, 1984. *Proceedings ... Middlesex, International Tin Research Institute*, 1984. p. 481-492.
62. _____ An electrochemical test for measuring tinplate corrosion rate in aqueous food media. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 1, London, 1976, *Proceedings ... Middlesex, International Tin Research Institute*, 1976. p. 260-269.
63. MCBRIDE, R.L. Can shelf-life be measured? *CSIRO Food Research Quarterly*, Melbourne, 40(3/4):149-152, dec. 1980.
64. _____ & RICHARDSON, K.C. Sensory assessment of the shelf-life of carbonated soft drinks. *Journal of Food Technology*, Oxford, 18(2):227-232, 1983.
65. MCKERNAN, B.J. Developments in rigid metal containers for food. *Food Technology*, Chicago, 37(4):134-137, apr. 1983.

66. MCLELLAN, M.R.; BARNARD, J. & QUEALE, D.T. Sensory analysis of carbonated apple juice using response surface methodology. *Journal of Food Science*, Chicago, 49:1595-1597, 1984.
67. METAL CONTAINERS COMMITTEE OF THE SOCIETY OF SOFT DRINK TECHNOLOGISTS. [*Recommended can purchase specifications*] s.l.p., s.d, 76p.
68. MILANESE, G. Determinazione del cromo sulla superficie di laminati a freddo d'acciaio rivestiti elettroliticamente di cromo/ossido di cromo. *Industria Conserve*, Parma, 59(1):60-64, 1984.
69. _____; MONTANARI, A.; MASSINI, R. & CASSARÀ, A. Sperimentazione e applicazione di un metodo per valutare il ferro esposto sulle bande stagnate. *Industria Conserve*, Parma, 59(2):120-124, 1984.
70. MONTANARI, A. Applicazione delle misure d'impedenza nello studio di bande stagnate verniciate. *Industria Conserve*, Parma, 61(2):129-137, 1986.
71. _____ *Determinação de resistência a polarização em materiais metálicos; informação particular*. Parma, Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve Alimentari, 1986.
72. NORMAN, G.F. Welding of tinsplate containers - an alternative to soldering. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 1, London, 1976. *Proceedings ... Middlesex*, International Tin Research Institute, 1976. p. 239-251.
73. ORTIZ, S.A.; MADI, L.F.C.; ALVIM, D.D. & FERNANDES, M.H.C. *Manual de legislação de embalagens para alimentos no Brasil*. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1980.

74. PASSY, N. & MANNHEIM, C. Evaluation of interaction of lacquer coated cans with melon cubes by electrochemical and other methods. *British Corrosion Journal*, London, 17(2):92-96, 1982.
75. PATIL, S. Welded OTS cans as an alternative to soldered can. *Indian Food Packer*, Mysore, 37(6):60-63, 1983.
76. PEARSON, R. Side seam protection of welded cans. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 3, London, 1984. *Proceedings ... Middlesex*, International Tin Research Institute, 1984. p. 352-363.
77. PERKIN-ELMER. *Analysis of foodstuffs*. Norwalk, 1971. 2p.
78. PIMENTEL GOMES, F. *Análise da variância multivariada aplicada a experimentos agropecuários*. Nova Odessa, Instituto de Zootecnia, 1984, 17p.
79. _____ *Componentes principais e correlações canônicas*. Nova Odessa, Instituto de Zootecnia, 1984, 25p.
80. PRICE, J. & ROOS, J.T.H. Analysis of fruit juice by atomic absorption spectrophotometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 20:437-439, 1969.
81. PROTECTION OF WELDED SEAMS. Switzerland, FREI-AG, s.d. 19p. (INFO, 4/0985).
82. RICHARDSON, K.C. Shelf life of packaged foods. *CSIRO Food Research Quarterly*, Melbourne, 36(1):1-7, 1976.
83. ROOS, J.T.H. & PRICE, W.J. Analysis of fruit juice by atomic absorption spectrophotometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, London, 21:51-52, 1970.

84. ROY, N.K.; DAS, A.K. & GANGULI, C.K. Determination of tin in rocks and minerals by chelate extraction atomic absorption spectrometry. *Atomic spectroscopy*, Norwalk, 6(6):166-167, 1985.
85. SAGUY, C.H.; MANHEIM, C. & PASSY, N. The role of sulphur dioxide and nitrate on detinning of canned grapefruit juice. *Journal of Food Technology*, Oxford, 8:147-155, 1973.
86. SCHAEERER, G. Food and beverage can manufacture by Soudronic Welding Technology. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 2, London, 1980. *Proceedings ...* Middlesex, International Tin Research Institute, 1980. p. 176-186.
87. _____ & WEIL, W. Soudronic welding technique a promoter of tinplate containers. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 3, London, 1984. *Proceedings ...* Middlesex, International Tin Research Institute, 1984. p. 268-280.
88. SEOW, C.C.; ABDUL RAHMAN, Z. & ABDUL AZIZ, N.A. Iron and tin content of canned fruit juices and nectars. *Food Chemistry*, Essex, 14(2):125-134, 1984.
89. SHERLOCK, J.C.; HANCOX, J.H. & BRITTON, S.C. Rate of dissolution of tin from tinplate in oxygen free citrate solutions. I- Assessment by polarization measurements. *British Corrosion Journal*, London, 7(9):222-226, 1972.
90. SHIROSE, I. & MORI, E.E.M. Aplicação da análise sequencial à seleção de provadores pelo teste triangular. *Coletânea do ITAL*, Campinas, 14:39-55, 1984.
91. SILVA, P. *Produção e características metalúrgicas das folhas de aço; folhas-de-flandres, folhas não revestidas e folhas cromadas*. 5.ed. Volta Redonda, Companhia Siderúrgica Nacional. 1981. 62p.

92. SIMPSON, G.R. & BLAY, R.A. Rapid method for the determination of the metals copper, zinc, tin, iron and calcium in foodstuffs by atomic absorption spectroscopy. *Food Trade Review*, Kent, 36(8):35-37, aug. 1966.
93. SODEIK, M. Influences of material properties on side seam welding of cans made of tinfoil. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 2, London, 1980. *Proceedings ... Middlesex*, International Tin Research Institute, 1980. p.161-175.
94. SOLER, R.M.; FÁRIA, E.V.; ANJOS, V.D.A.; XAVIER, R.L. & DANTAS, S.T. *Manual de controle de qualidade de embalagens metálicas para alimentos*. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1985.
95. STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A. & SINGLETON, R. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. *Food Technology*, Chicago, 28(11):24-34, nov. 1974.
96. _____; _____ & BLOOMQUIST, J. Quantitative descriptive analysis. *Cereal Foods World*, St. Paul, 25(10):642-644, oct. 1980.
97. _____; _____ *Quantitative descriptive analysis in optimization of consumer acceptance*. Palo Alto, CA, Tragon Corporation, s.d. 13p.
98. TAYLOR, J.M. & LYON, D.H. *Sensory appraisal of carbonated soft drinks*. Gloucestershire, Campden Food Preservation Research Association, 1982. (Technical Memorandum, 296).
99. _____ *Sensory appraisal of carbonated drinks*. Gloucestershire, Campden Preservation Research Association, 1983. (Technical Memorandum, 352).

100. TAYLOR, J.M. *Sensory appraisal of carbonated soft drinks; final report.* Gloucestershire. Campden Food Preservation Research Association, 1984. (Technical Memorandum, 389).
101. THE WELDED can continuing the evolution of the tinplate package. *Food Technology in Australia*, Sidney, 35(4):166-168, 1985.
102. TSURUMARU, M.; NUNOKAWA, A. & SUZUKI, Y. Evaluation of iron exposure on tinplate and in tinplate cans. In: INTERNATIONAL TINPLATE CONFERENCE, 2, London, 1980. *Proceedings...* Middlesex, International Tin Research Institute, 1980. p. 348-359.
103. TUORILA-OLLIKAINEN, H.; MAHLAMAKI-KULTANEN, S. & KURKELA, R. Relative importance of color, fruit flavor and sweetness in the overall liking of soft drinks. *Journal of Food Science*, Chicago, 49(6):1598-1603, 1984.
104. UNITED STATES BREWERS ASSOCIATION, INC. *Beer & ale brewing industry recommended can purchase specifications.* Washington, 1975. 70p.
105. VARJU, M.E. The determination of copper, iron and magnesium in alcoholic products using atomic absorption spectroscopy. *Atomic Absorption Newsletter*, Norwalk, 11(2):45, 1972.
106. VILLARREAL, R.; SIERRA, J.A. & GONZÁLEZ, E. A method for the determination in beer of solvent residues from can coating. *American Society of Brewing Chemists Journal*, St. Paul, 42(1):8-10, 1984.
107. YASEEN, M. & ASHTON, H.E. Solvent retention in phenolic varnish films. *Journal of the Oil Colour Chemists Association*, London, 53:977-988, 1970.

108. WILKENS-ANDERSON Co. *Enamel Rater Operating Instructions*. Chicago, s.d. 8p.
109. WILKS JR., R.A. & GILBERT, S.G. Sensory and instrumental evaluation in model systems of residues migrating from can coatings. *Journal of Food Science*, Chicago, 37:72-76, 1972.
110. WOODROOF, J.G. *Beverages; carbonated and non carbonated*. Westport, AVI, 1980.
111. ZAHM & NAGEL Co., INC. *Zahm practical testing instruments- description and operating instructions*. New York, s.d. 36p.
112. ZELLER, M.V. & PATTACINI, S.C. *The infrared grating spectra of polymers*. Norwalk, Perkin-Elmer, 1973. 22p.
113. ZINK, E.W.; DAVIS, P.H.; GRIFFIN, R.M.; MATSON, W.R.; MOFFITT, R.A. & SAKAI, D.T. Direct determination of lead in evaporated milk and apple juice by anodic stripping voltammetry: collaborative study. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Washington, 66(6):1414-1420, 1983.
114. _____; MOFFITT, R.A. & MATSON, W.R. Rapid direct determination of lead in evaporated milk by anodic stripping voltammetry without sample pretreatment. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, Washington, 66(6): 1409-1413, 1983.

APÊNDICE I

ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DE VERNIZES CONHECIDOS

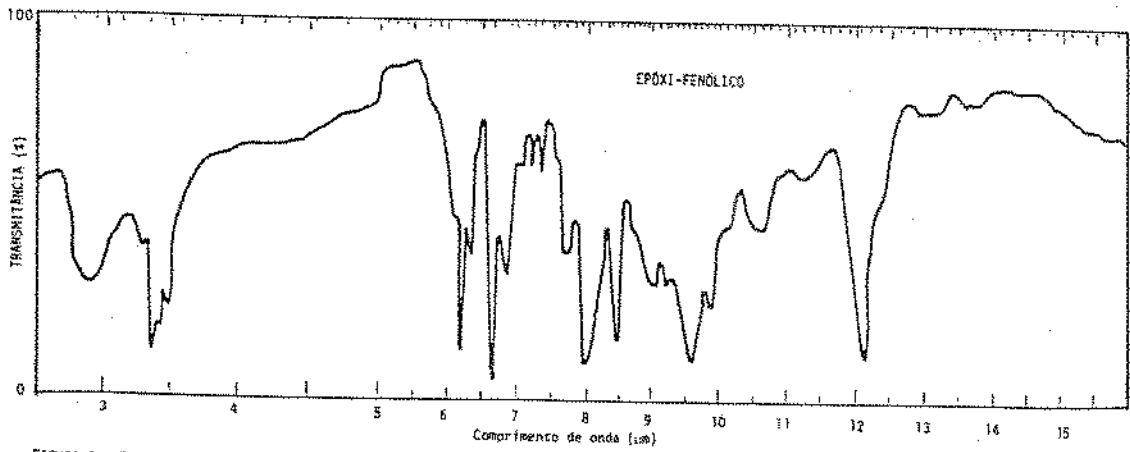


FIGURA 1 - Espectro de IV de verniz epóxi-fenólico.
 Fonte: MARSAL, P. 1973 (56).

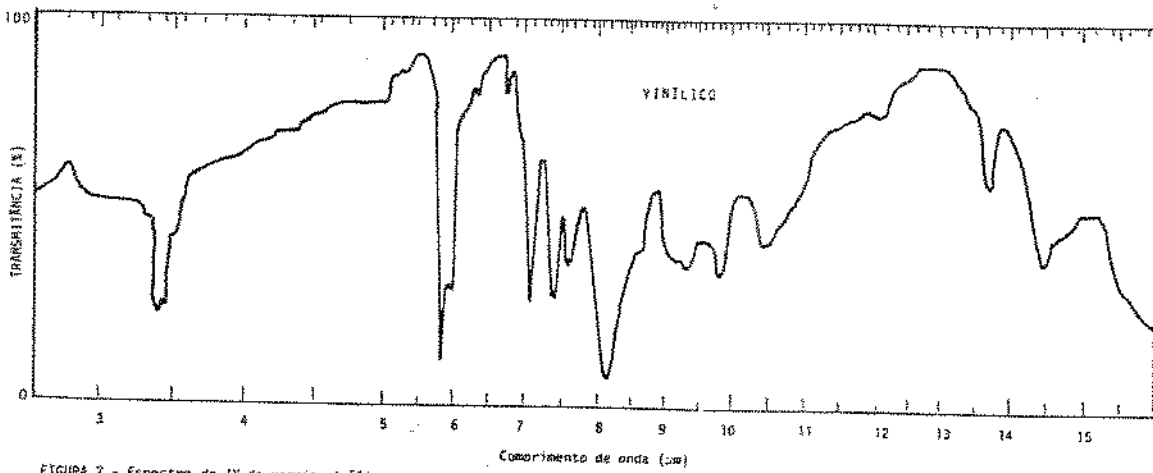


FIGURA 2 - Espectro de IV de verniz vinílico.
 Fonte: MARSAL, P. 1973 (54).

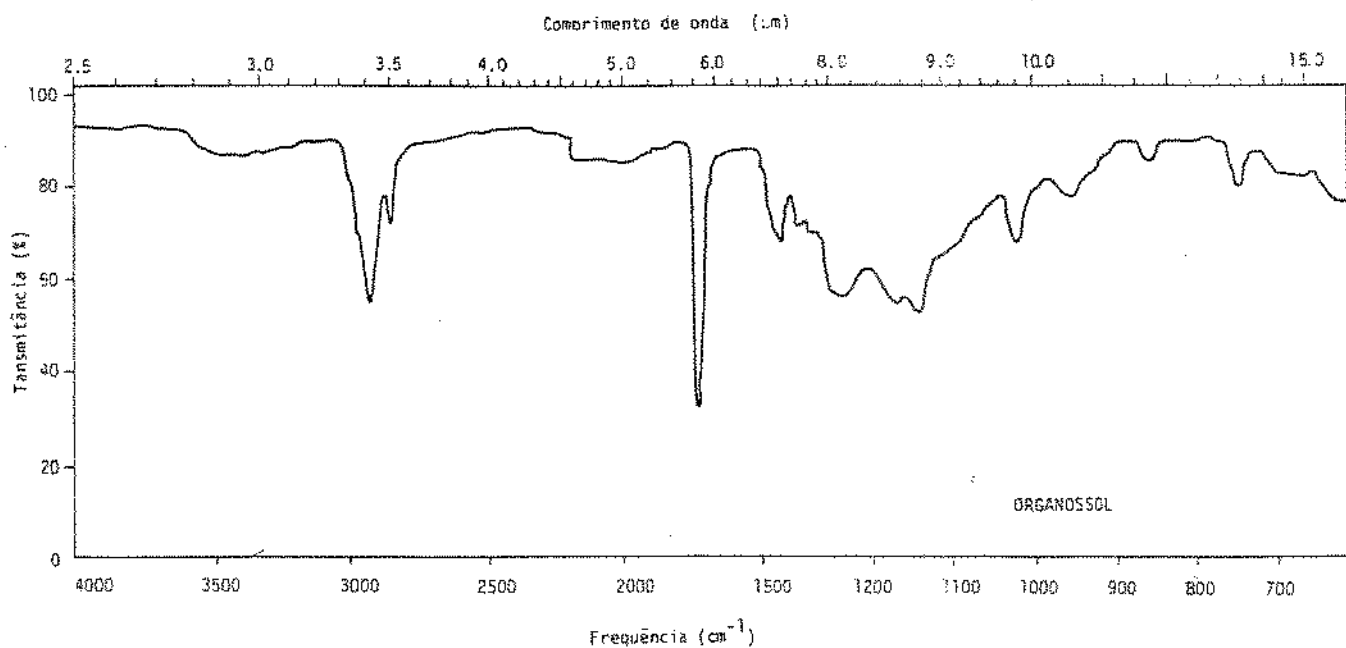


FIGURA 3 - Espectro de IV de verniz organossol.
 Fonte: ITAL, 1986.

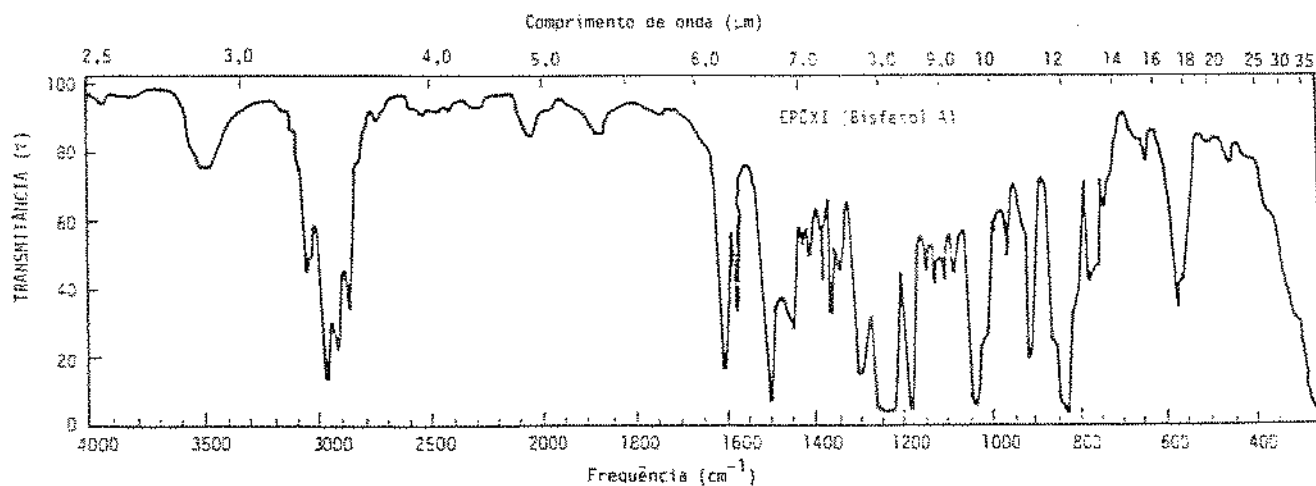


FIGURA 4 - Espectro de IV de verniz epóxi (bisfenol A).
 Fonte: ZELLER, M.V. & PATTACINI, S.C. 1973. (112).

APÊNDICE II

RESULTADOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA



FIGURA 1 - Micrografia da região de soldagem da lata A a zero dia de estocagem. Verifica-se a presença de bolhas de verniz laterais ao longo da região de soldagem.



FIGURA 2 - Micrografia da região demarcada com flechas na Figura 1, correspondente a uma bolha com aspecto rompido.

As Figuras 3 e 4 apresentam as microanálises pontuais nas duas regiões marcadas nessa foto (retângulo branco e flechas), respectivamente. Comparando-se as duas figuras, verifica-se a diferença em relação ao ferro e a presença de Sn, evidenciando a fratura (parcial) do verniz no primeiro caso. O cloro indica a presença do verniz.

415 CNT

5560 EU
Link Systems 860 Analyser

BK FS: A

20 EU/CHAN
29-Oct-86

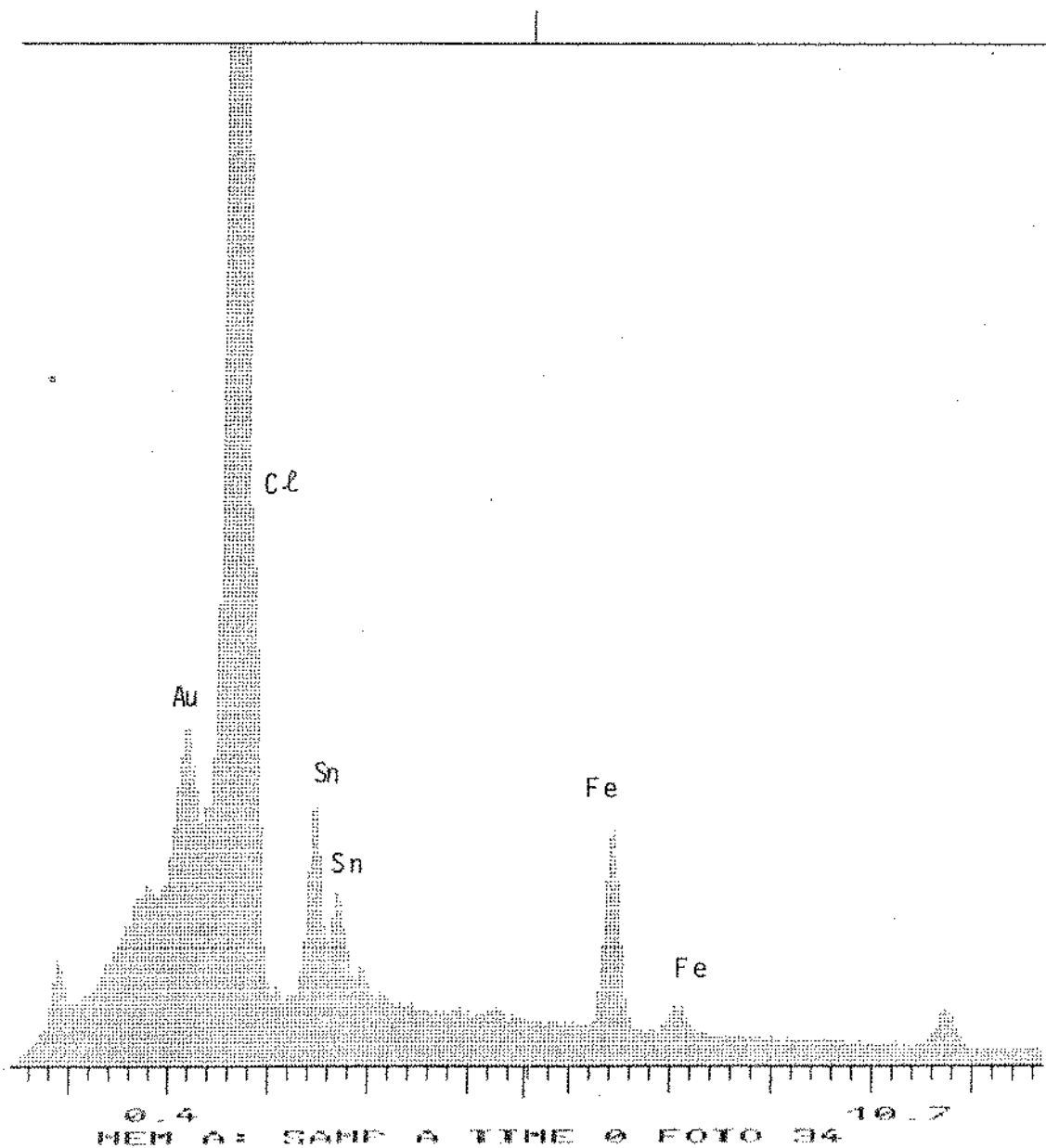


FIGURA 3 - Microanálise pontual da região demarcada pelo retângulo branco na Figura 2.

301 CNT

BK FS: A

5640 EV 20 EU/CHAN

Link Systems 860 Analyser

29-Oct-86

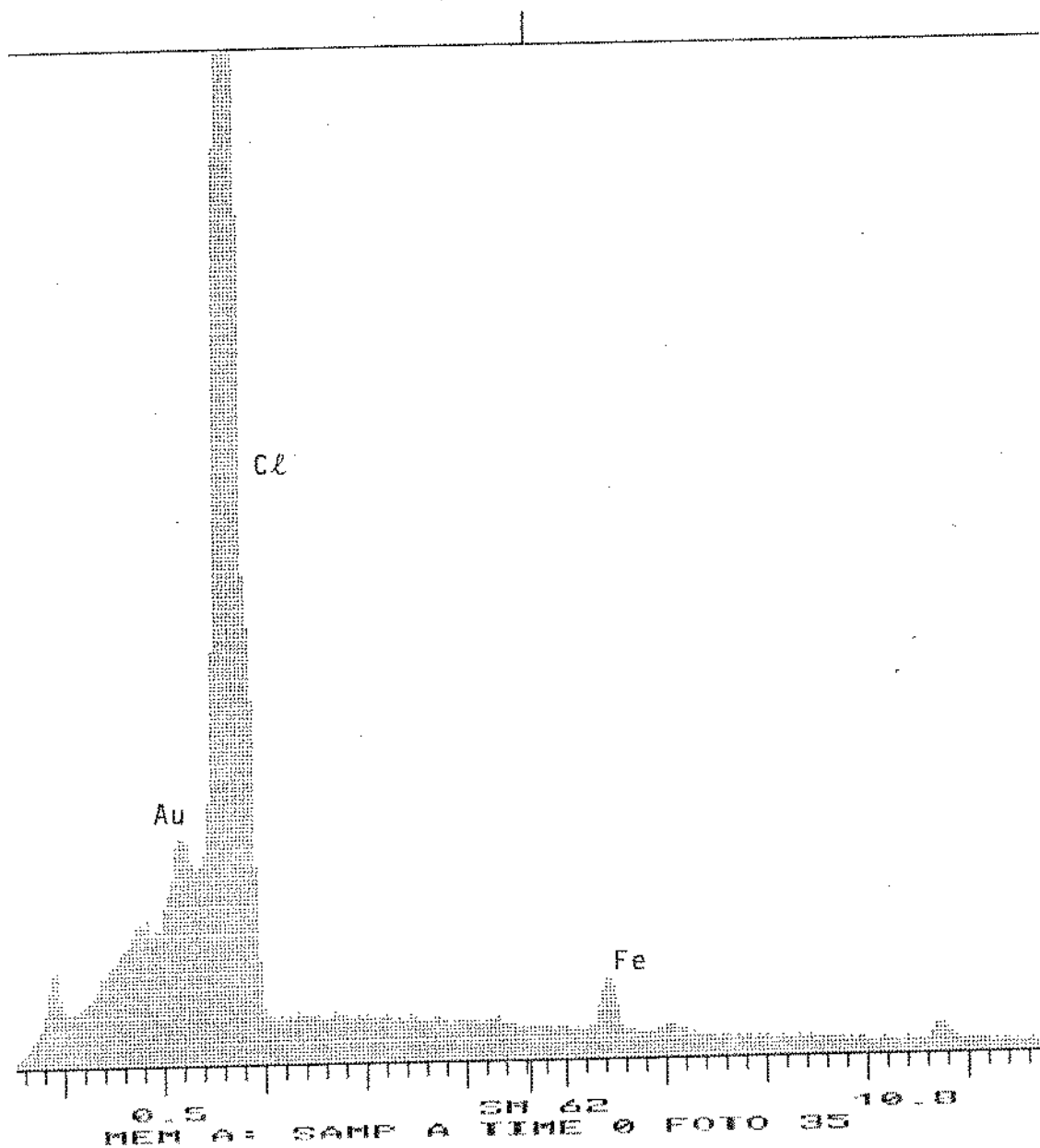


FIGURA 4 - Microanálise pontual da região demarcada pelas flechas na Figura 2.

353 CNT

BK FS: A

9440 EV 20 EU/CHAN

Link Systems B60 Analyser

29-Oct-86

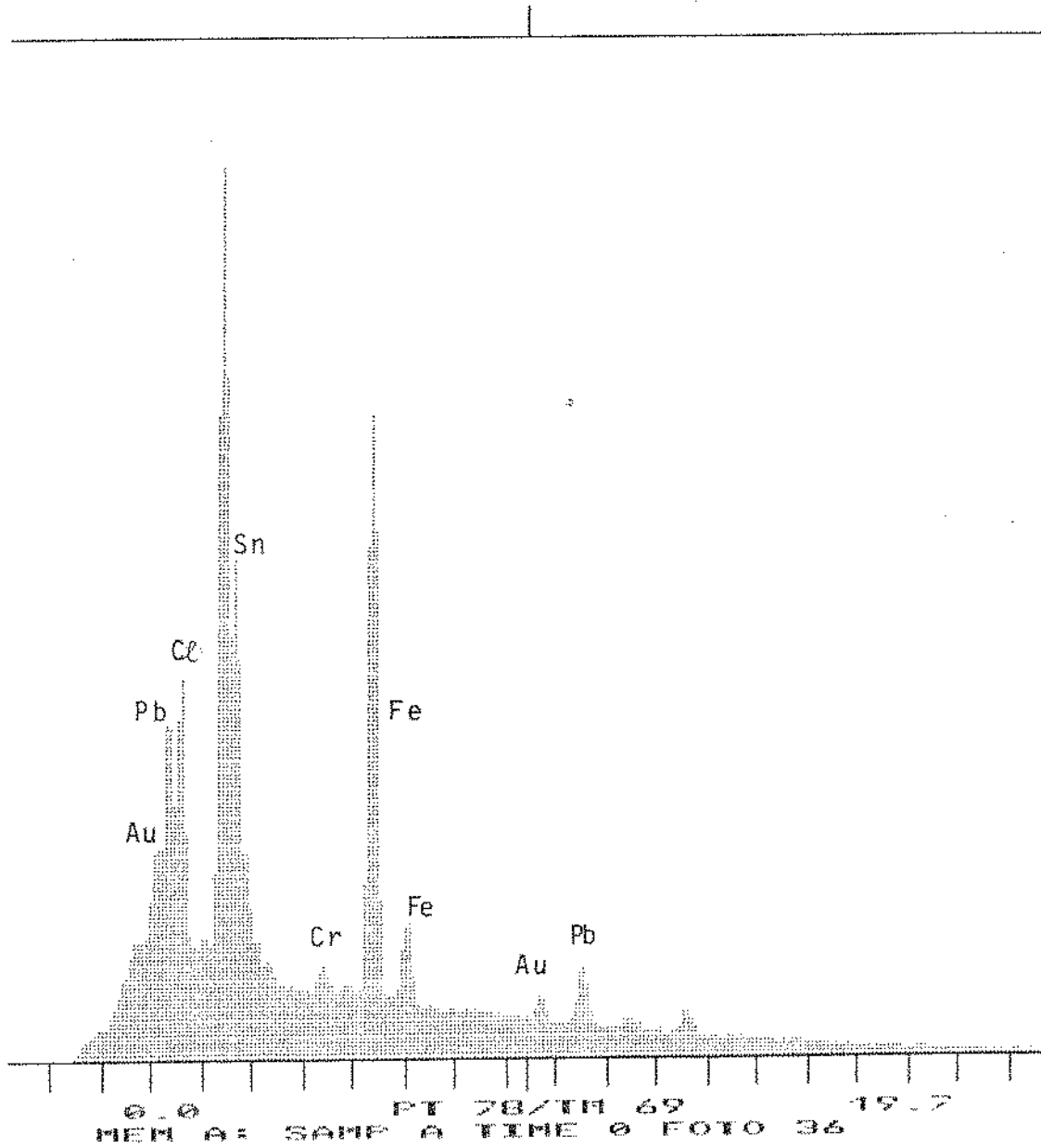


FIGURA 6 - Microanálise da superfície mostrada na Figura 5.



FIGURA 5 - Micrografia de uma região da amostra A a zero dia onde se verifica uma fratura do verniz no degrau formado na região de soldagem. A microanálise dessa região (Figura 6) também mostra a presença de Pb, proveniente da solda Sn/Pb.

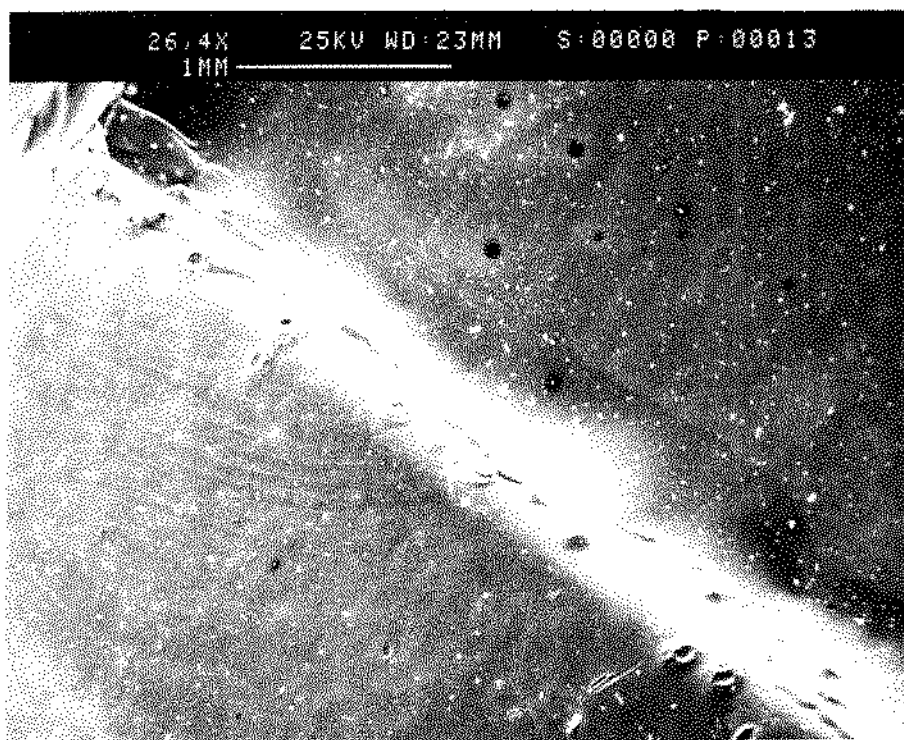


FIGURA 7 - Micrografia da região de soldagem da amostra A aos 180 dias de estocagem. Verifica-se a presença de bolhas no verniz, a l gumas delas aparentemente rompidas.



FIGURA 8 - Micrografia da região demarcada pelas flechas X na Figura 7 com maior aumento. Verifica-se o rompimento da bolha de verniz, sendo que este não foi destacado completamente. A microanálise pontual (Figura 9) confirma a falta de verniz, pela baixa quantidade de Cl e alta de Fe.

284 CNT

BK FS: A

5940 EU 20 EU/CHAN

Link Systems 860 Analyser

29-Oct-86

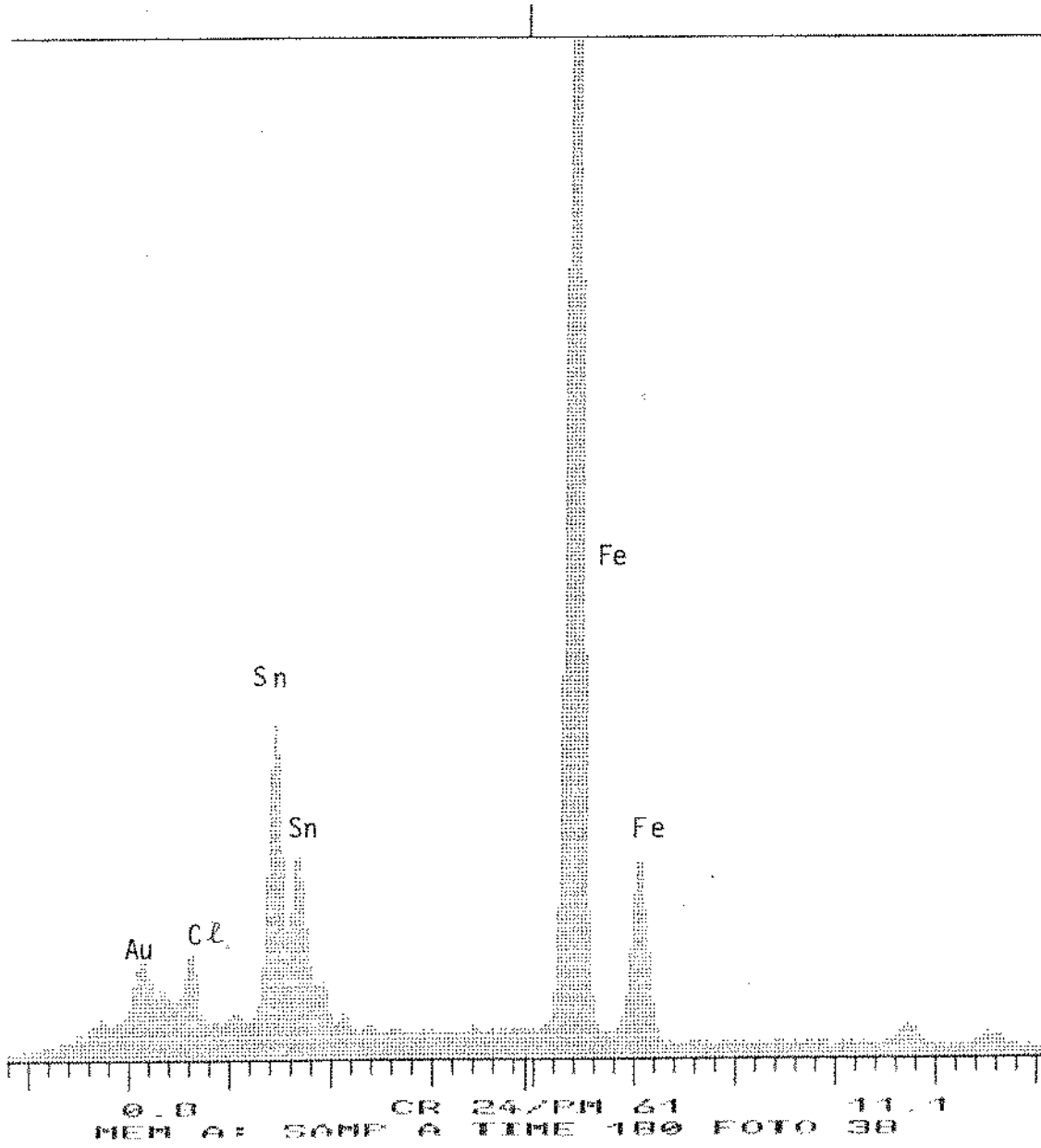


FIGURA 9 - Microanálise pontual da região X na Figura 8.

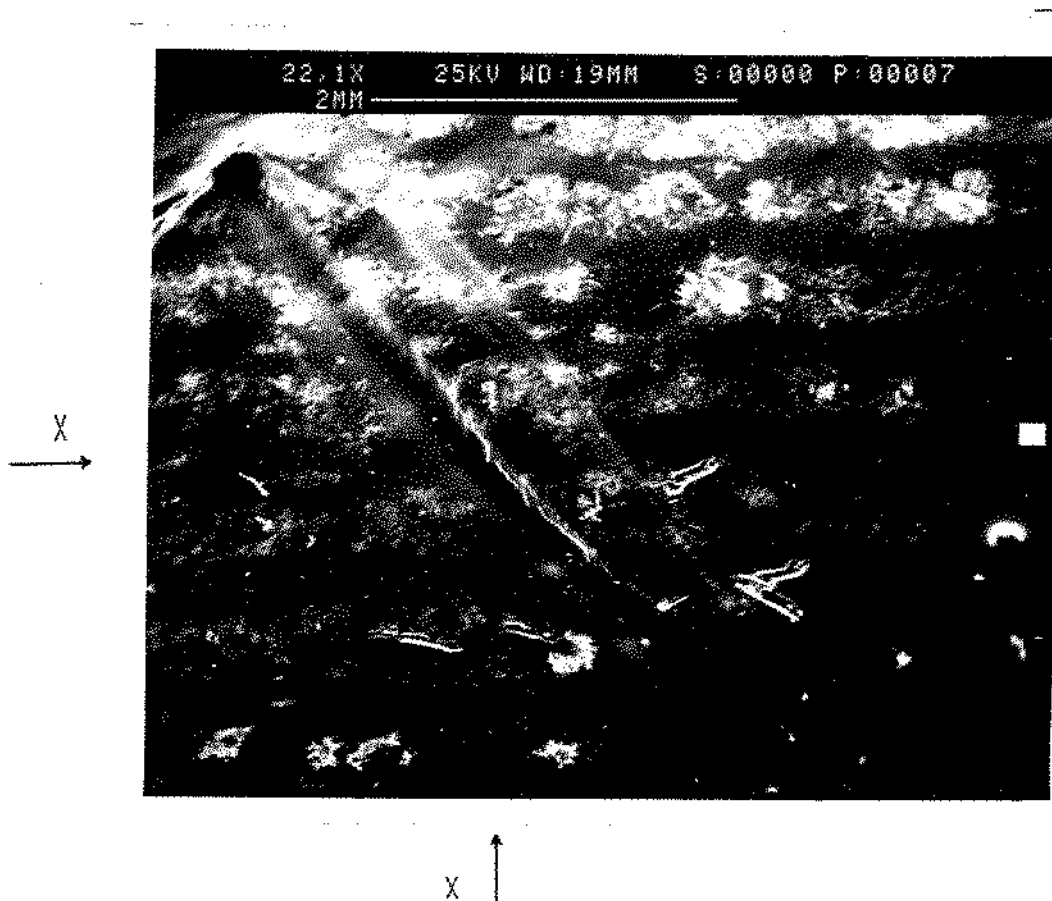


FIGURA 10 - Micrografia da região de soldagem da lata B a zero dia de estocagem. Note a região luminosa ao longo da soldagem (posição demarcada pelas flechas X).

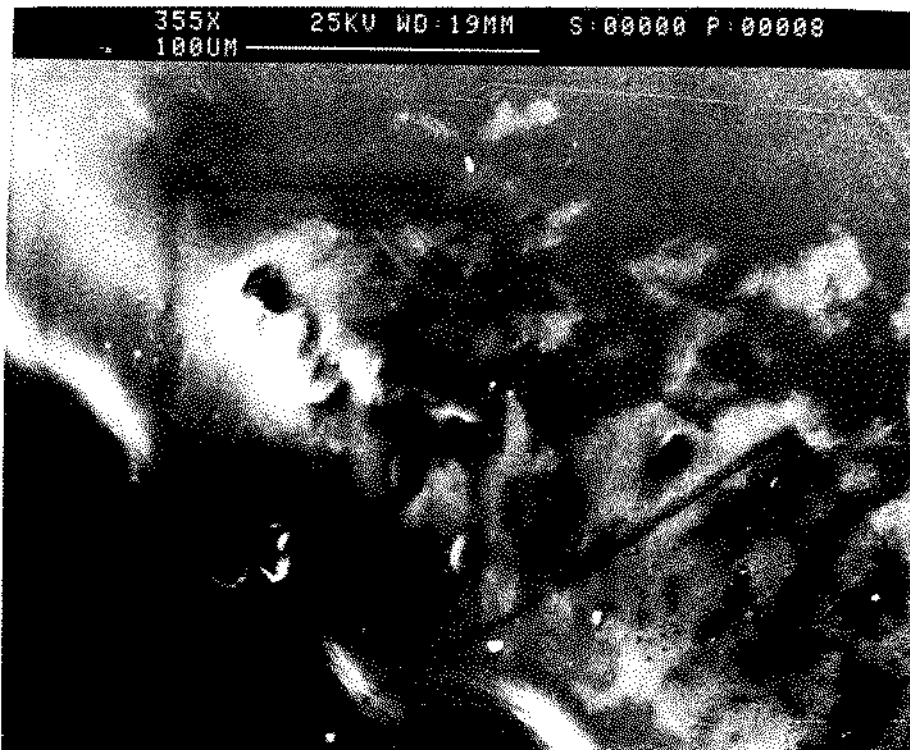


FIGURA 11 - Amostra B - zero dia. Micrografia em maior aumento da região demarcada pelas flechas X na Figura 10. A Figura 12 apresenta a microanálise pontual dessa região, conforme o retângulo branco. Verifica-se a presença significativa de ferro, indicando um microporo no verniz, uma vez que na área analisada também há verniz, confirmado pela presença de cloro.

387 CNT BK FS: A
5640 EU 20 EU/CHAN
Link Systems 860 Analyser 27-Oct-86

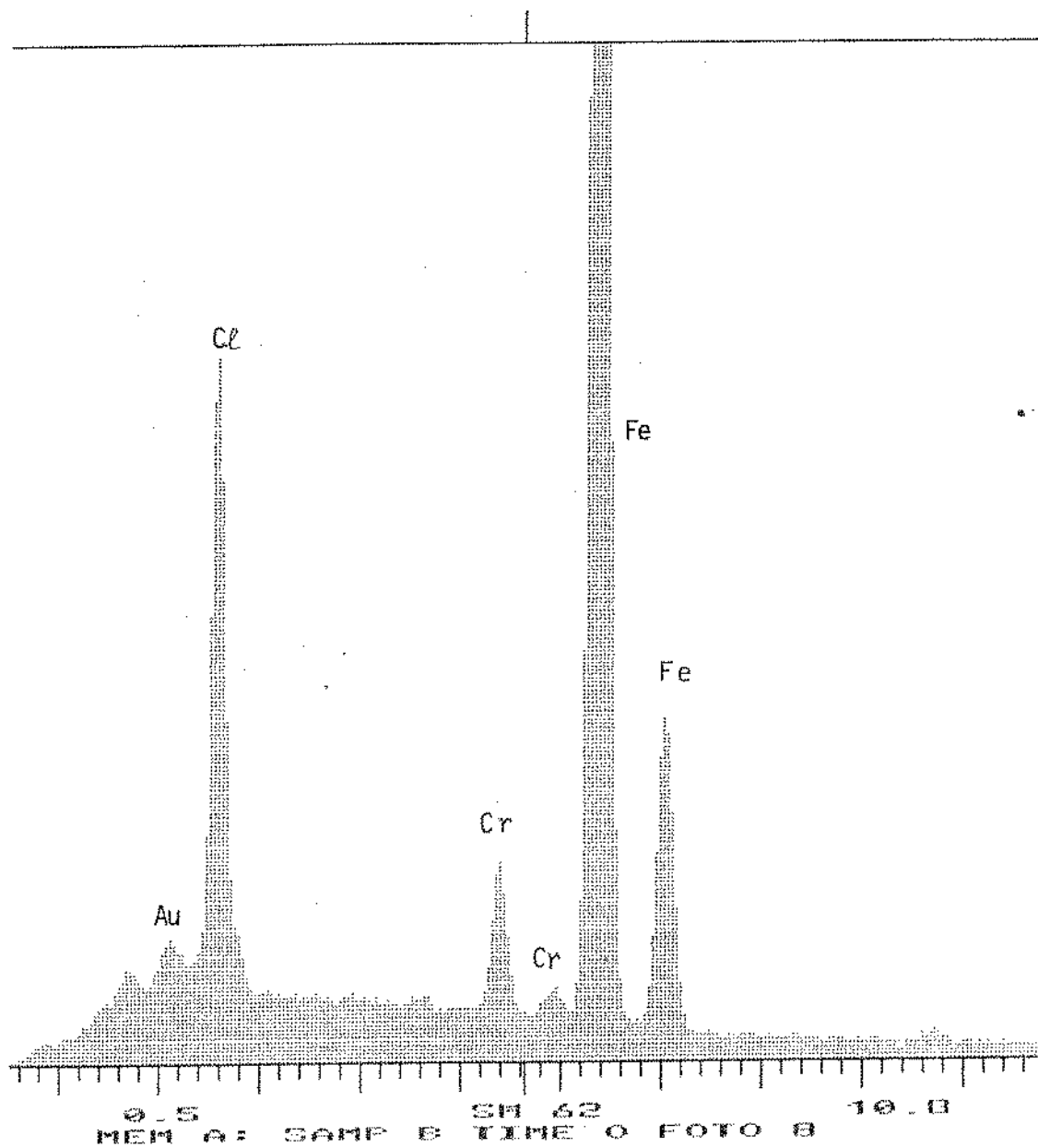


FIGURA 12 - Microanálise pontual da região marcada na Figura 11.

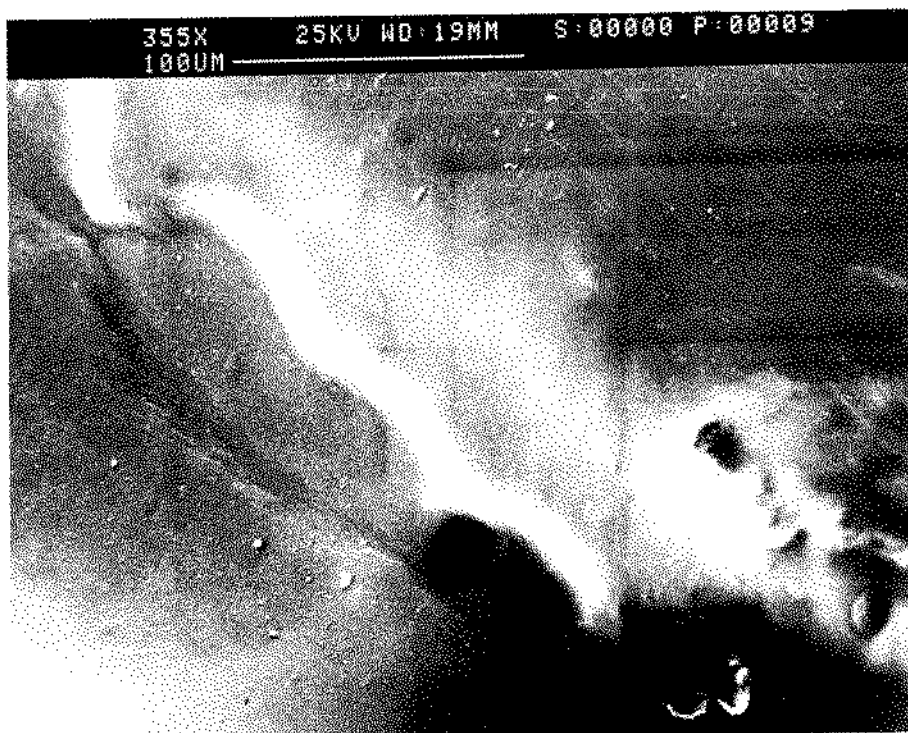


FIGURA 13 - Outra região da região de soldagem da amostra B zero dia. A microanálise pontual (Figura 14) revela a integridade do verniz nessa posição.

177 CNT

5520 EV 20 EU/CHAN
Link Systems 860 Analyser 27-Oct-86

BK FS: A

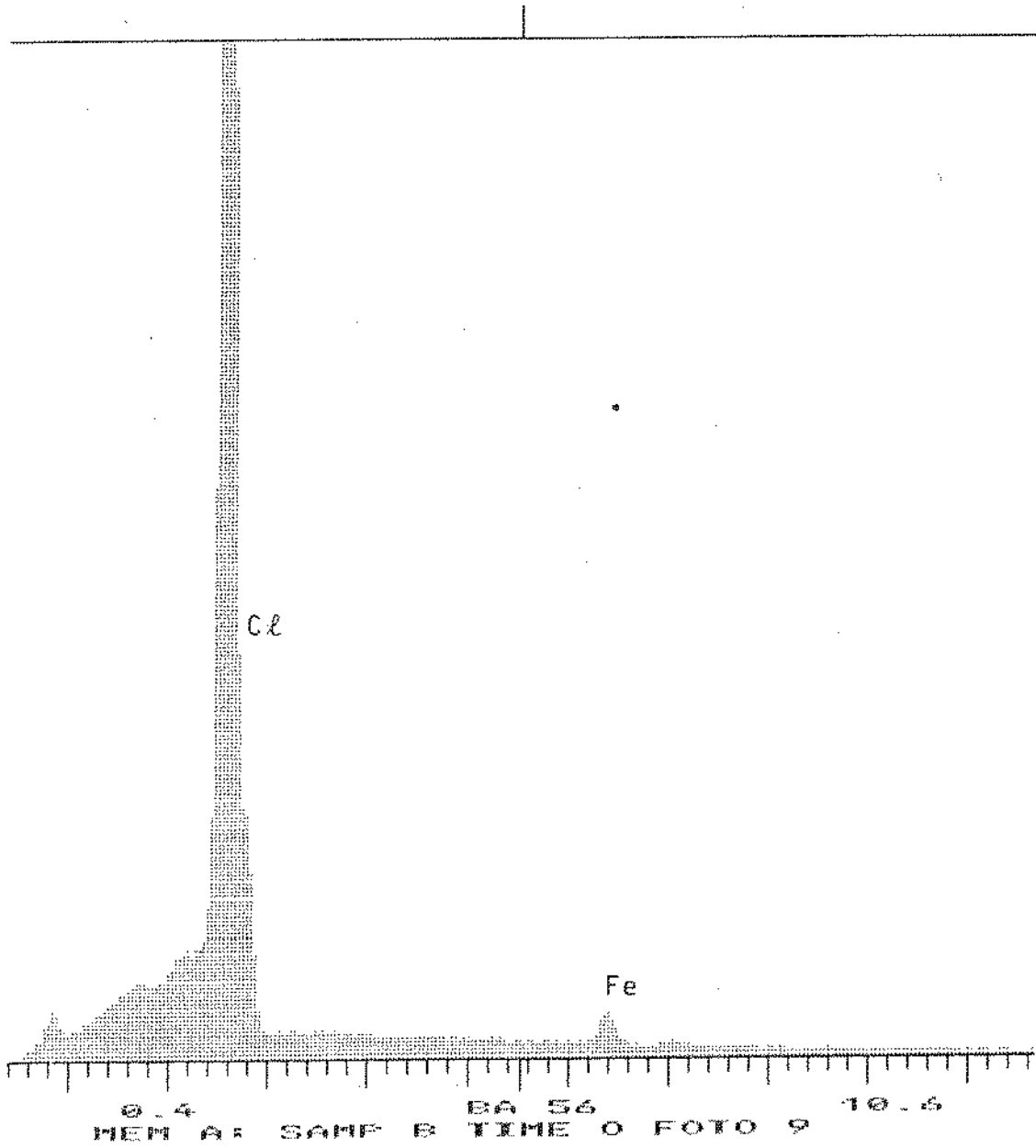


FIGURA 14 - Microanálise pontual da região marcada na Figura 13.



FIGURA 15 - Amostra B - zero dia. Mapeamento do ferro. Os pontos brancos indicam as posições onde o metal está presente.



FIGURA 16 - Mesma região da Figura 15. Mapeamento do cromo.

As amostras B, a zero e 180 dias, apresentaram manchas como a mostrada na Figura 18, não tendo sido identificada a razão para isso. Na Figura 18 não foi detectada a presença de compostos diferentes nessas regiões

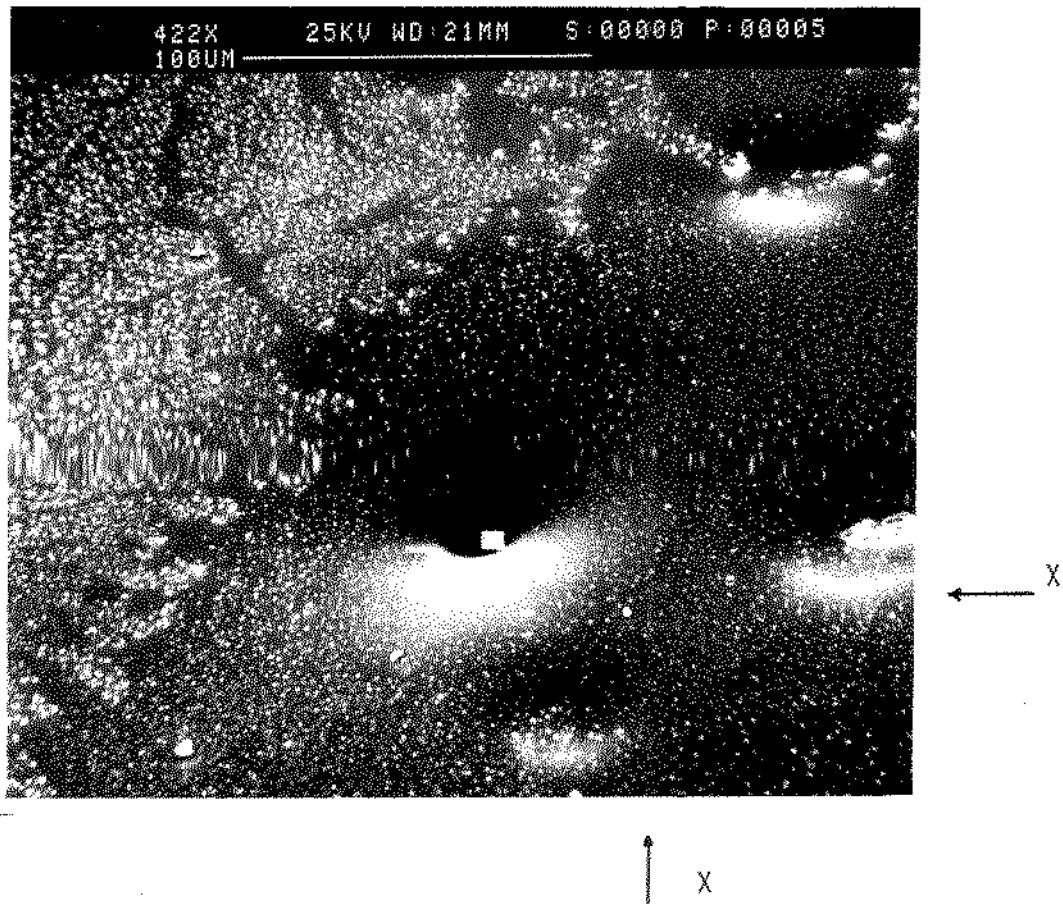


FIGURA 19 - Micrografia de outra região da amostra B 180 dias. A microanálise pontual na posição marcada pelo retângulo branco (Figura 20) indica uma alta concentração de ferro, confirmando a presença de cratera.

A Figura 21 apresenta a microanálise da região externa ao poro (marcada pelas flechas X) e mostra uma pequena concentração de ferro.

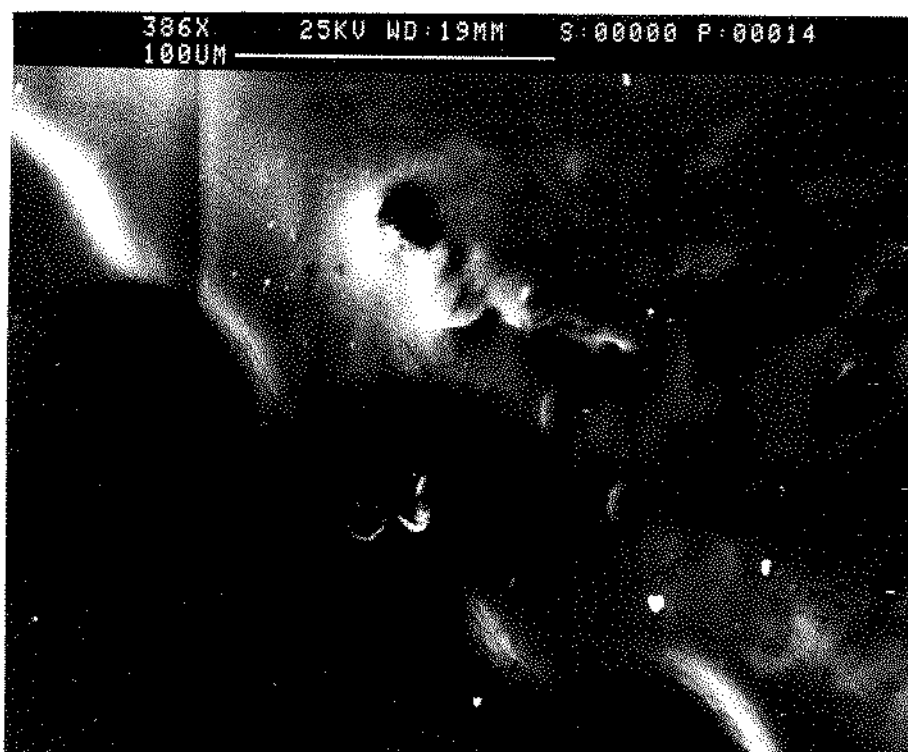


FIGURA 17 - Micrografia da região onde foi feito o mapeamento do ferro e cromo (Figuras 15 e 16, respectivamente).

Pelas Figuras 15 a 17 verifica-se a maior concentração do ferro ao longo da região de soldagem. A distribuição do cromo é uniforme.

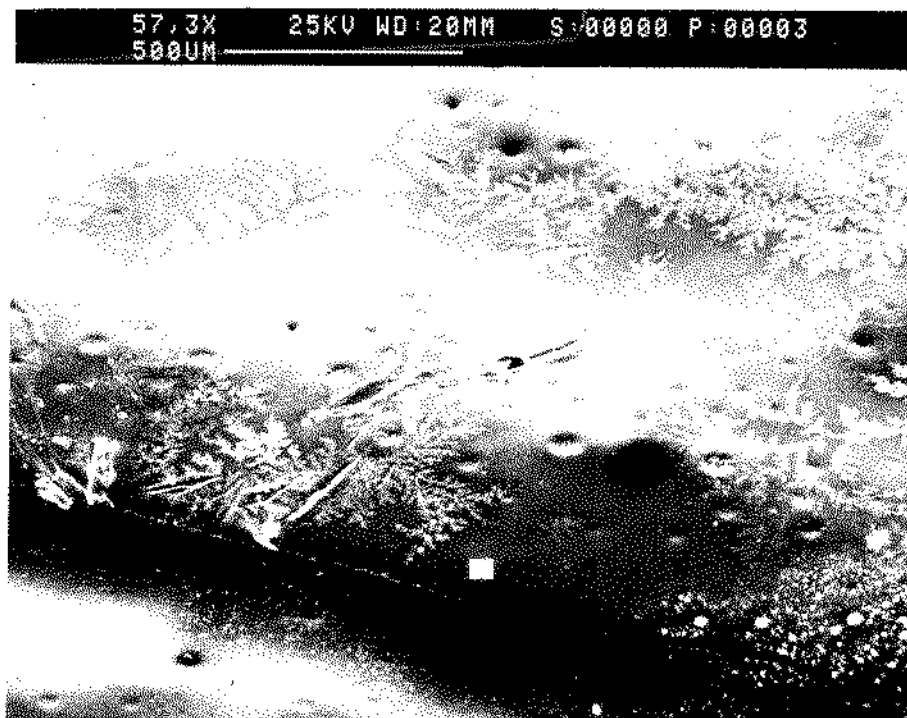


FIGURA 18 - Micrografia de amostra da lata B aos 180 dias de estocagem. Verifica-se um grande número de depressões na superfície correspondente a pontos de corrosão.

637 CNT

BK FS: A

5640 EU 20 EU/CHAN

Link Systems 860 Analyser

28-Oct-84

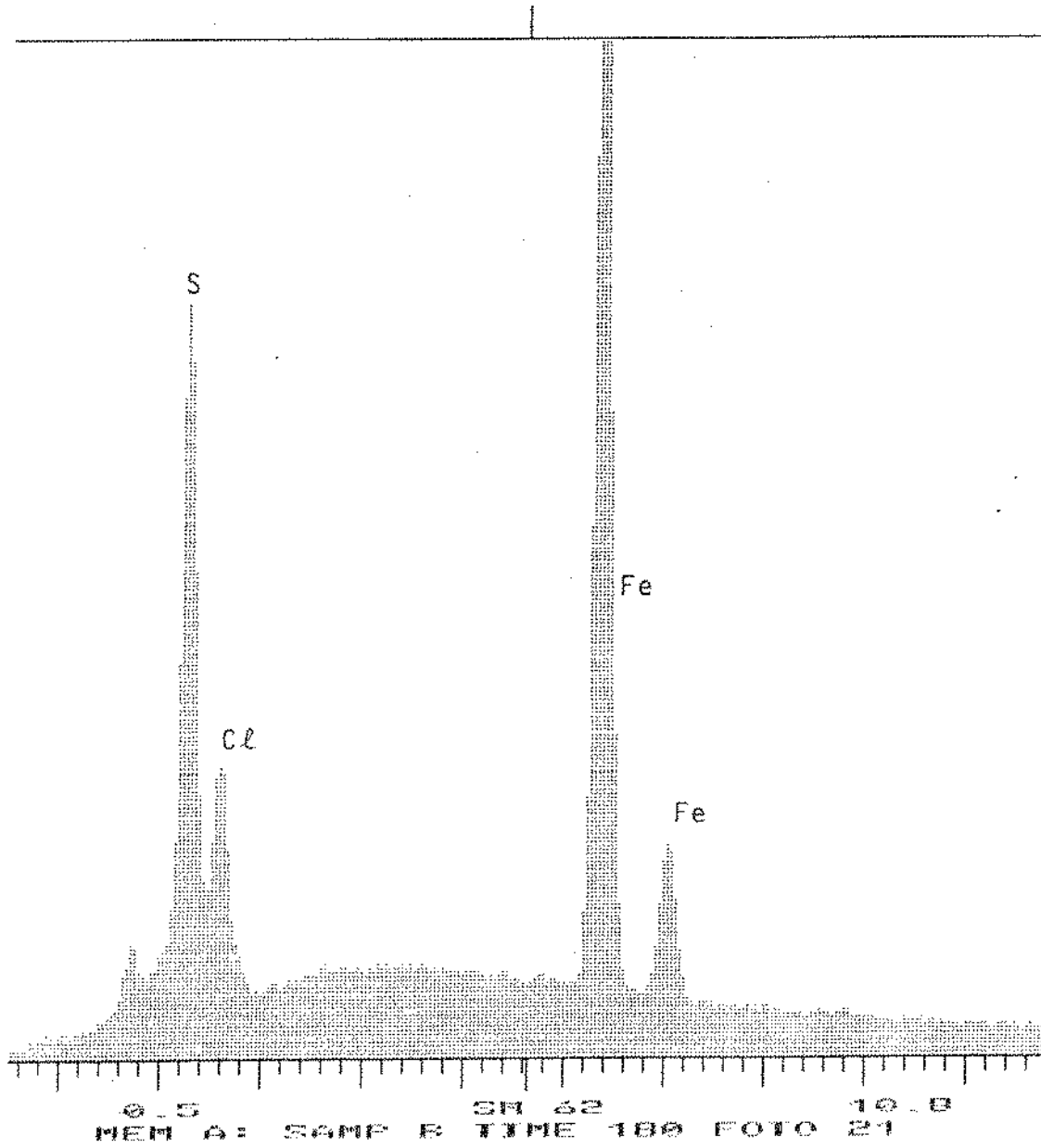


FIGURA 20 - Microanálise pontual da região marcada pelo retângulo branco na Figura 19.

181 CNT BK FS: A
5600 EV 20 EU/CHAN
Link Systems 860 Analyser 28-Oct-86

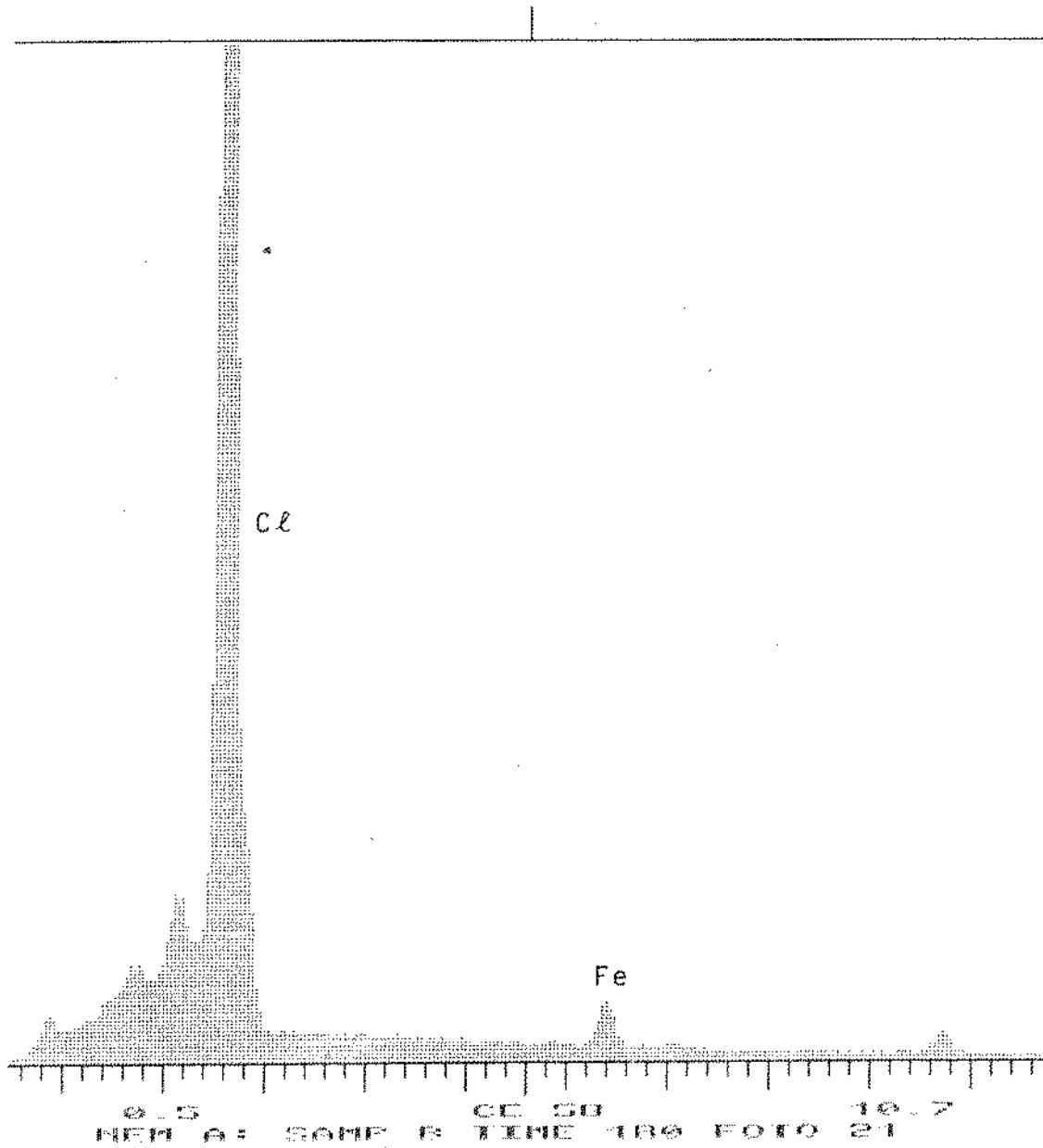


FIGURA 21 - Microanálise pontual da região marcada pelas flechas X na Figura 19.

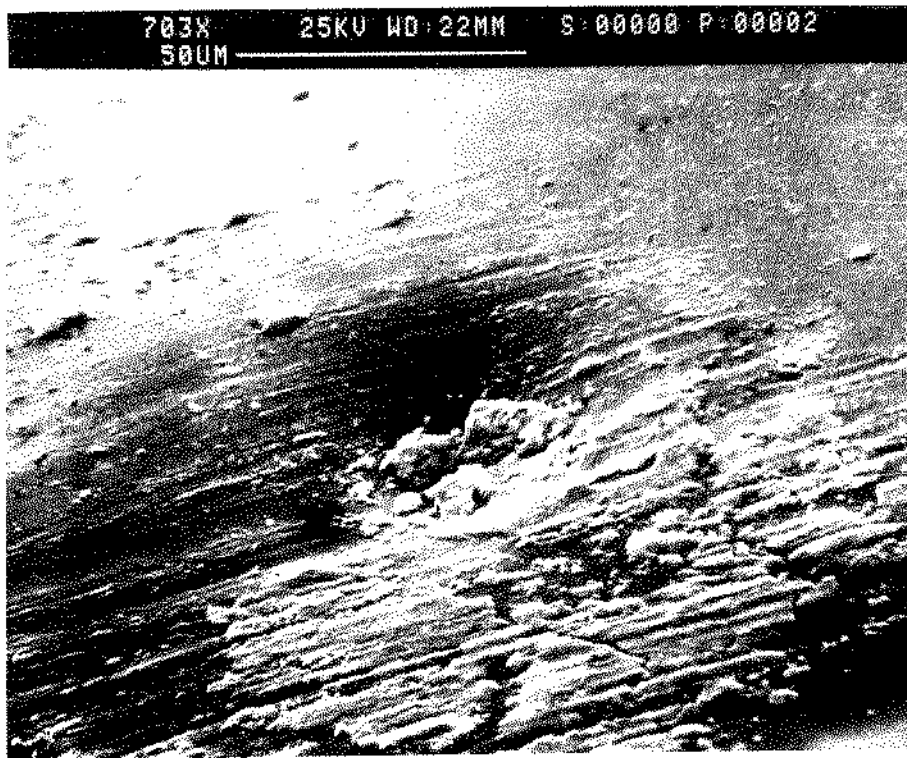


FIGURA 22 - Micrografia de uma cratera em formação na amostra B aos 180 dias de estocagem.

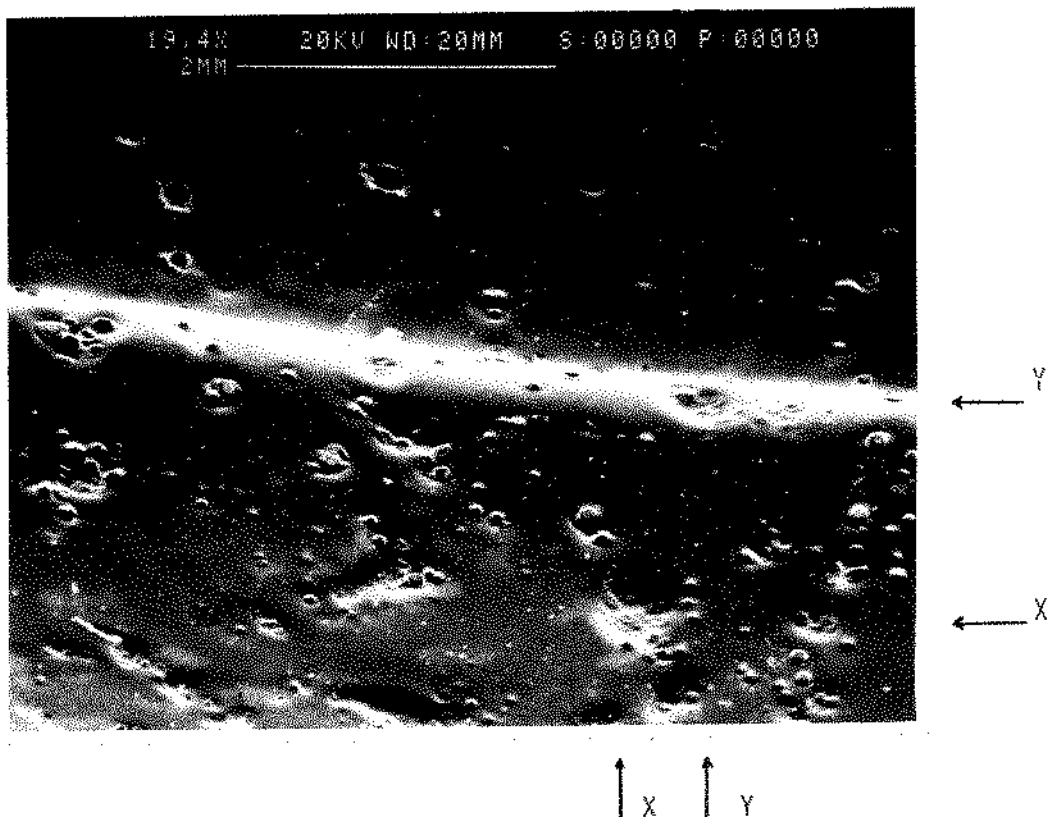


FIGURA 23 - Micrografia da região de soldagem da amostra C a zero dia. Verifica-se grande quantidade de bolhas no verniz. A Figura 24 apresenta a microanálise da superfície, onde se verifica pequena quantidade de ferro.

138 CNT

8K FS: A

5640 EV 20 EV/CHAN

Link Systems 860 analyser

27-Oct-86

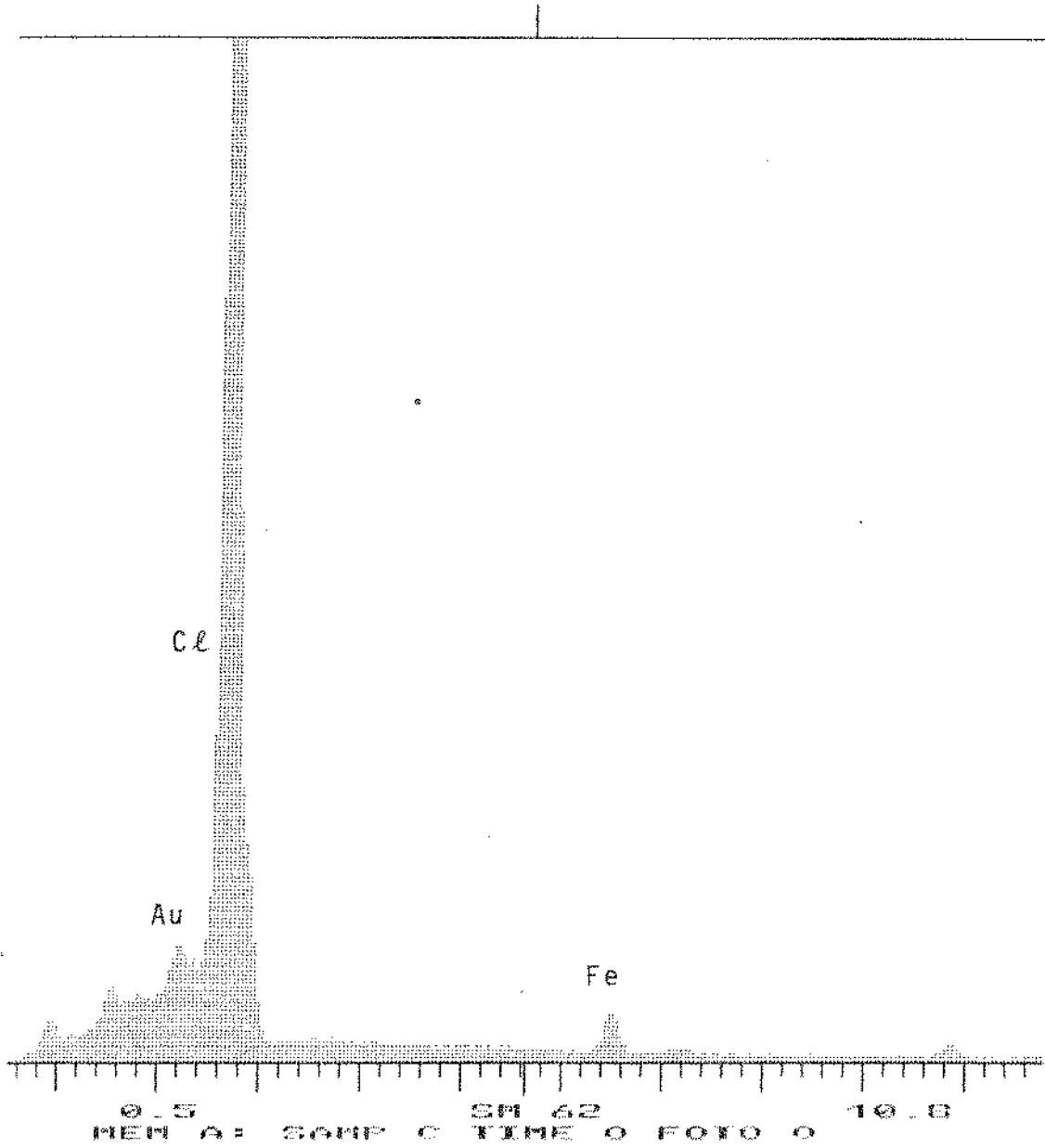


FIGURA 24 - Microanálise da superfície da amostra da região de soldagem da lata C a zero dia de estocagem (Figura 23).

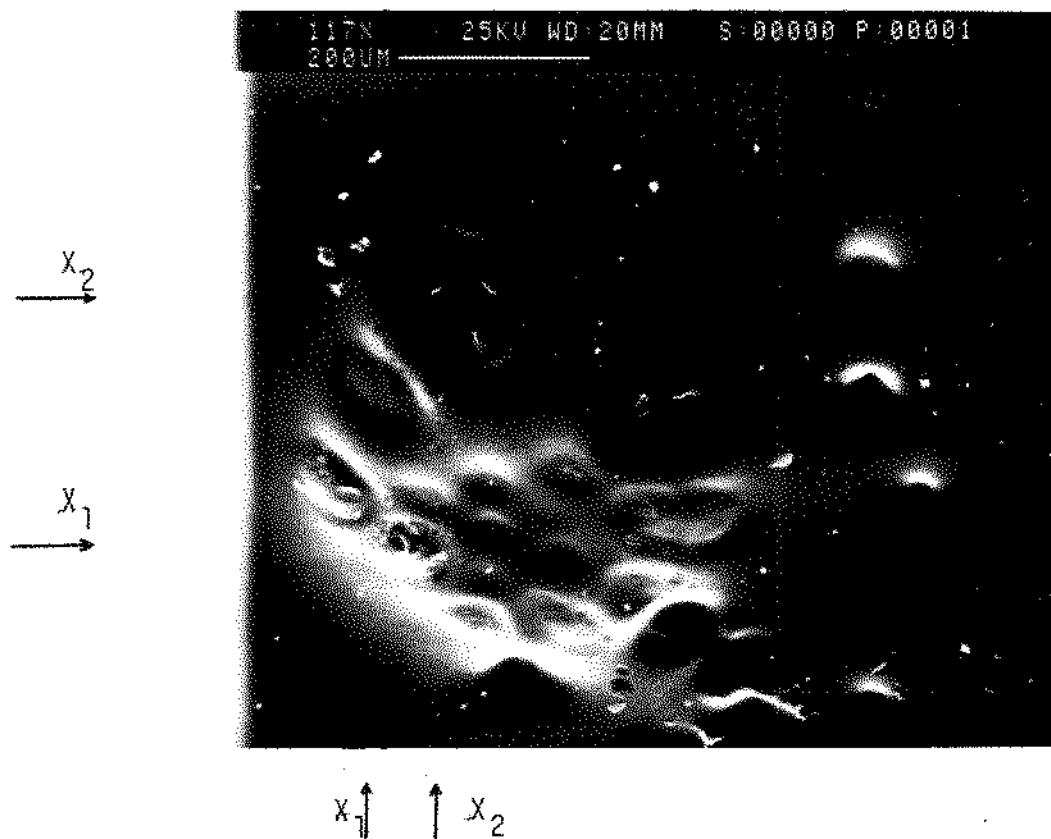


FIGURA 25 - Micrografia com maior aumento da região marcada pelas flechas X na Figura 23. As duas posições marcadas nessa figura (X_1 e X_2) foram analisadas separadamente.

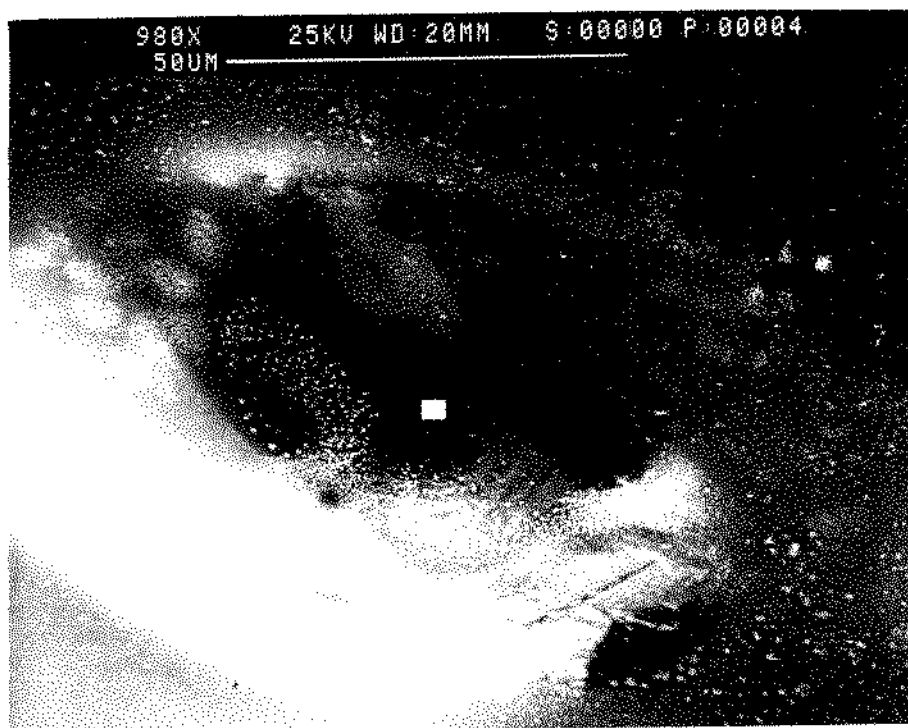


FIGURA 26 - Micrografia com maior aumento da região marcada pelas flechas X_1 na Figura 25. A microanálise pontual (Figura 27) mostra uma proporção de Sn:Fe de aproximadamente 1:2,5

149 CNT

5640 EU 20 EU/CHAN
Link Systems 860 Analyser

BK FS: A

27-Oct-86

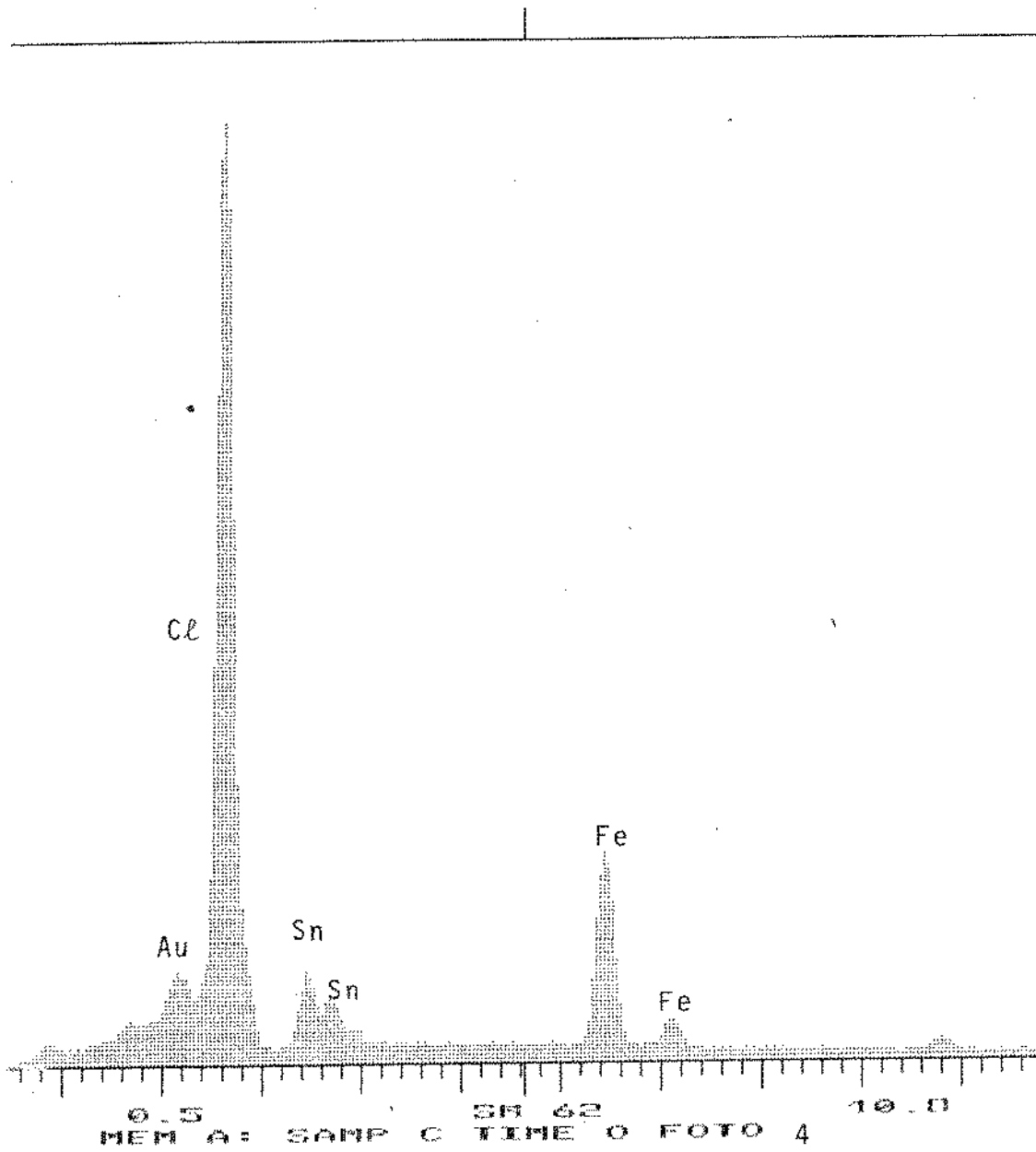


FIGURA 27 - Microanálise pontual da região marcada pelo retângulo na Figura 26.

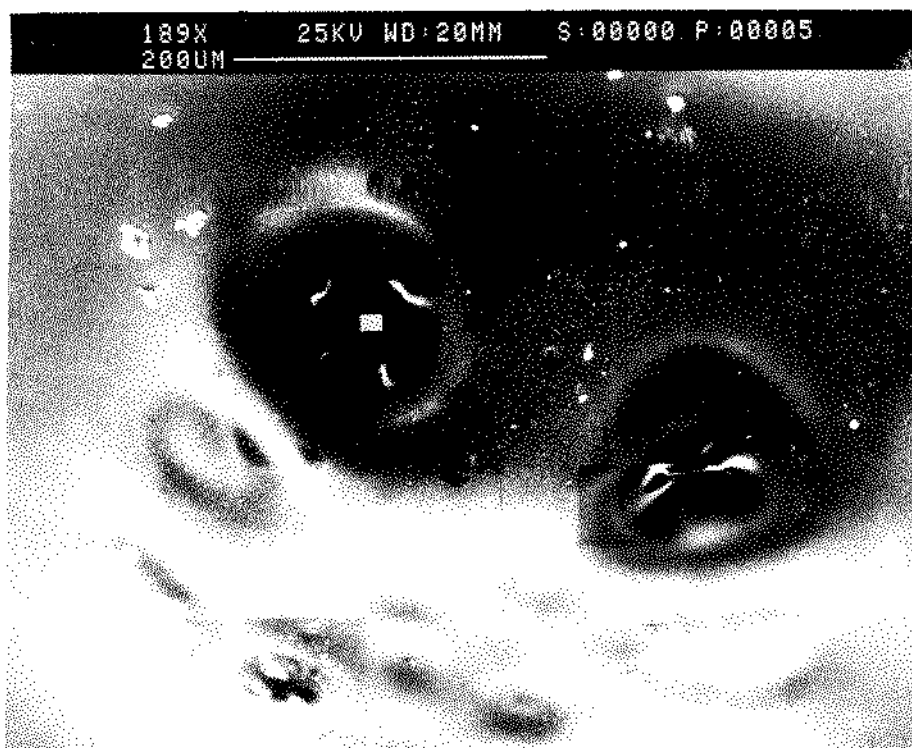


FIGURA 28 - Micrografia com maior aumento da região marcada pelas flechas X₂ na Figura 25. A fratura do verniz na região marcada pelo retângulo branco foi confirmada pela microanálise pontual (Figura 29), onde se verifica a proporção de Sn:Fe de aproximadamente 1:5.

563 CNT

5600 EU 20 EU/CHAN
Link Systems 860 Analyser

BK FS: A

27-Oct-86

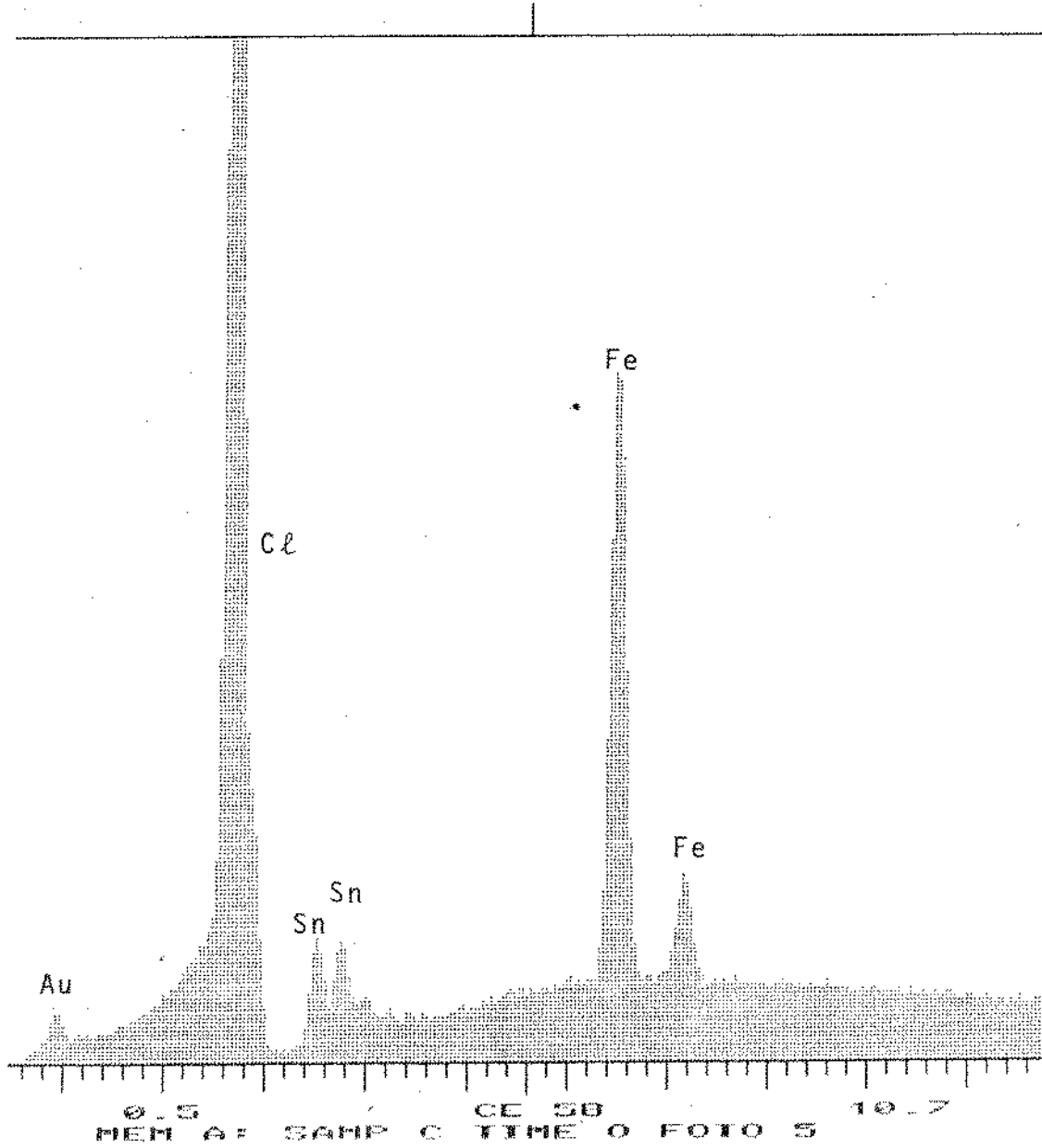


FIGURA 29 - Microanálise pontual da região marcada pelo retângulo na Figura 27.



FIGURA 30 - Micrografia com maior aumento da região marcada pelas flechas Y na Figura 23. Embora a região marcada pelas flechas Z nessa Figura tenha a aparência de uma fratura do verniz, provavelmente a primeira camada de verniz continua íntegra, conforme verificado na sua microanálise pontual (Figura 31).

1124 CNT

9920 EU 20 EU/CHAN
Link Systems B60 Analyser

BK FS: A

27-Oct-86

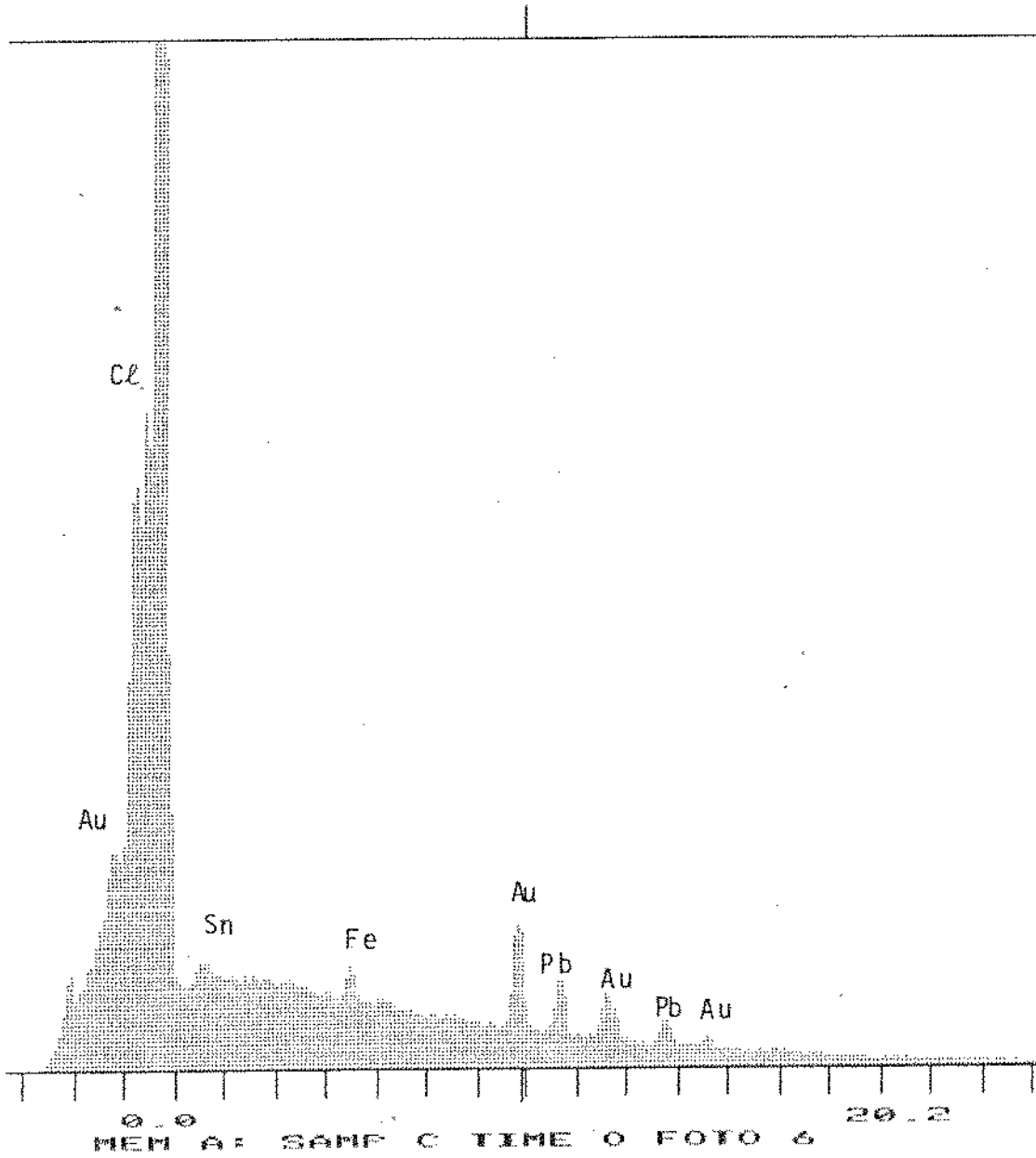
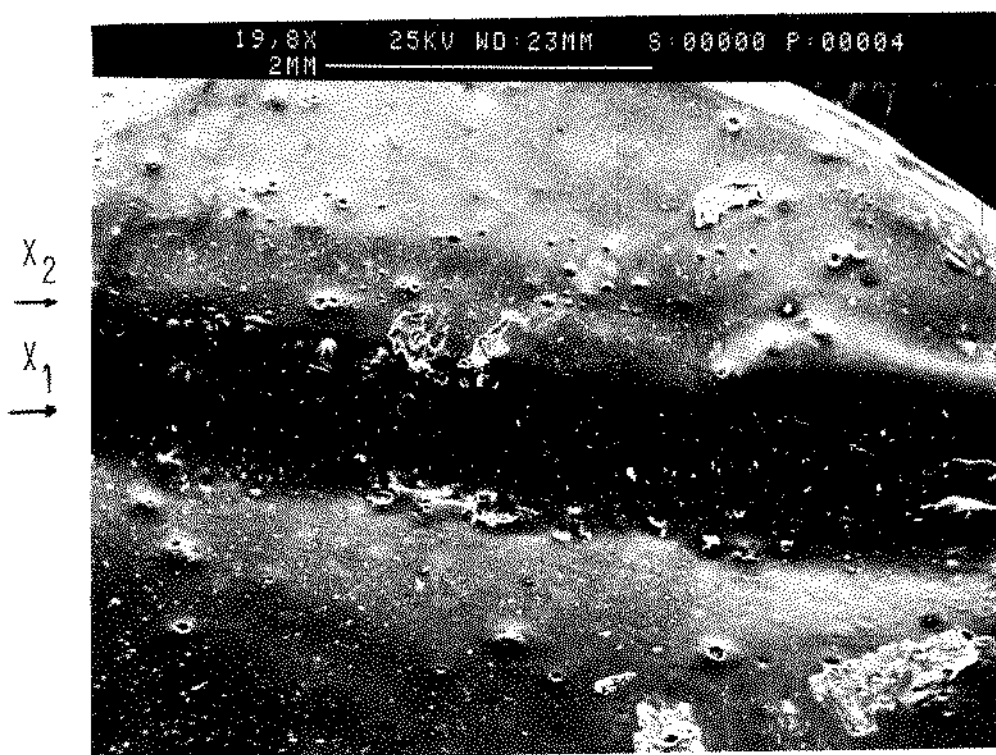


FIGURA 31 - Microanálise pontual da região marcada pelas flechas Z na Figura 29.



X₂ X₁

FIGURA 32 - Micrografia da região de soldagem da amostra C aos 180 dias de estocagem. Verifica-se a presença de bolhas, aparentemente rompidas.

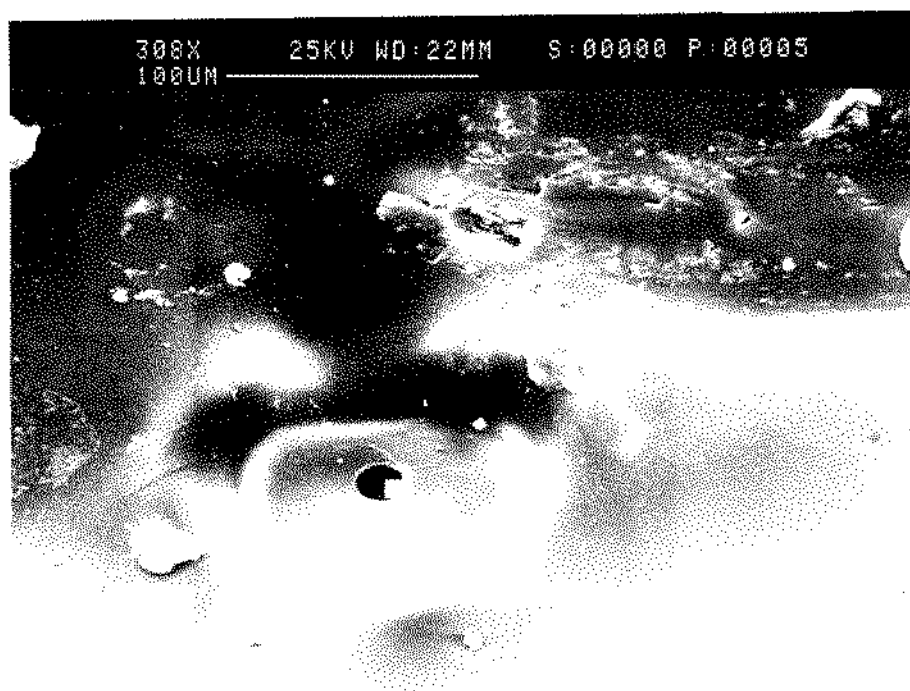


FIGURA 33 - Micrografia com maior aumento da região marcada pelas flechas X₁ na Figura 31 (sobre a soldagem). A Figura 34 mostra a microanálise pontual, conforme o marcador. Verifica-se a presença de chumbo, além do estanho e ferro.

117 CNT

BK FS: A
B140 EU 20 EU/CHAN
Link Systems 860 Analyser 29-Oct-86

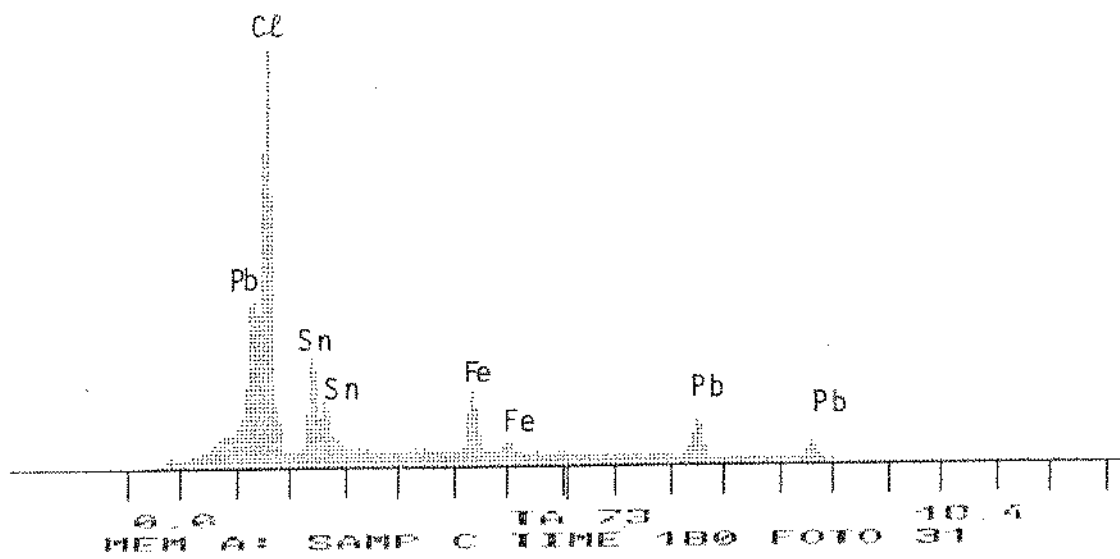


FIGURA 34 - Microanálise pontual da região marcada na Figura 33.



FIGURA 35 - Micrografia com maior aumento da região marcada pelas flechas X_2 na Figura 32. A Figura 36 apresenta a microanálise pontual na posição marcada pelo retângulo branco, mostrando altas concentrações de estanho e ferro, o que confirma a fratura do verniz.

A Figura 37 mostra a microanálise pontual no cristal branco correspondente às flechas X_1X_1 na Figura 35. O cristal foi identificado como sendo cálcio, proveniente provavelmente de resíduo na fabricação do material metálico.

A microanálise pontual à esquerda do cristal (flechas X_1X_2) mostrou a presença de estanho e ferro.

Tem-se nessa figura dois tipos de falha de verniz: a bolha rompida, à esquerda e a descontinuidade, à direita.

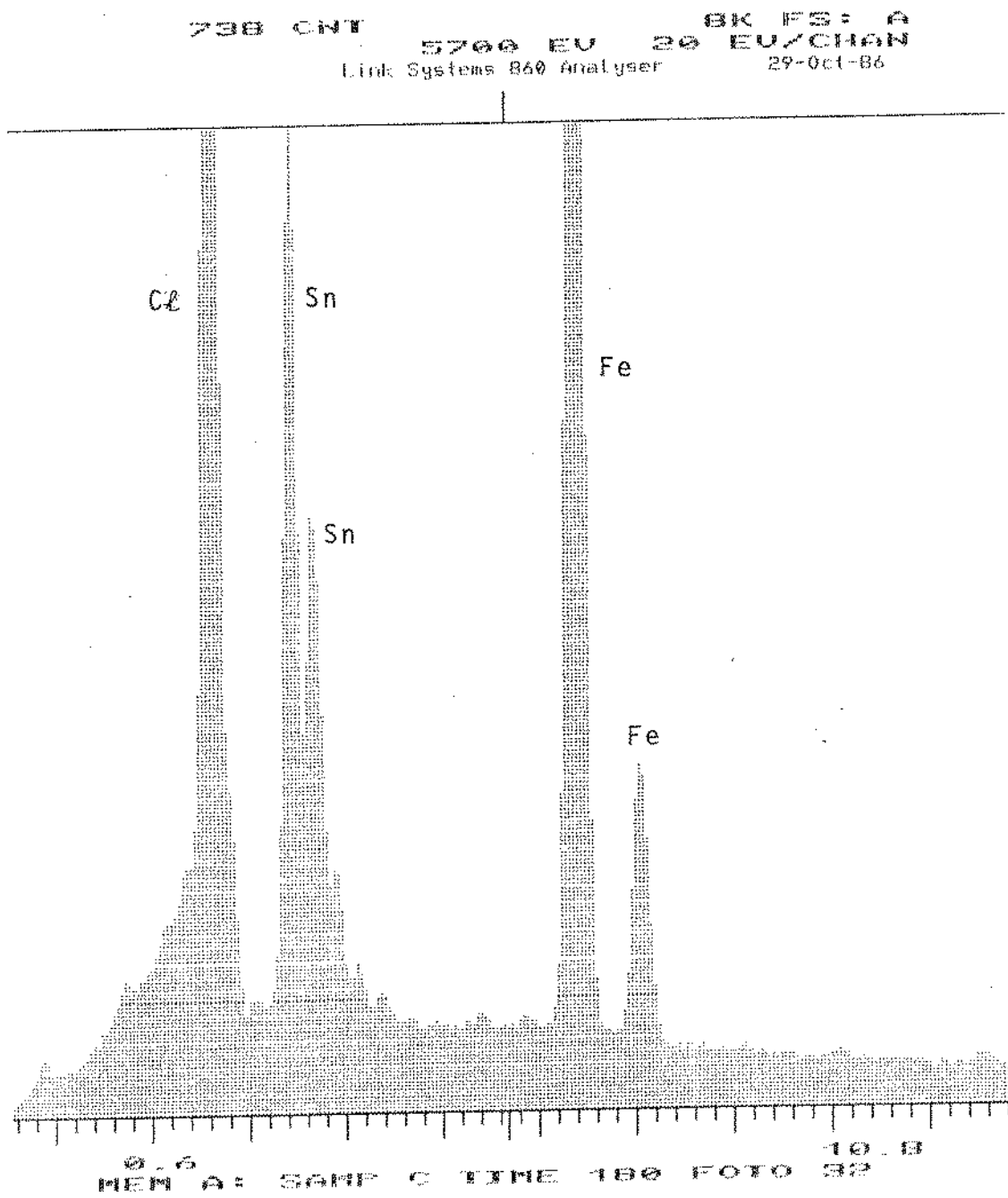


FIGURA 36 - Microanálise pontual da região mostrada pelo marcador na Figura 35.

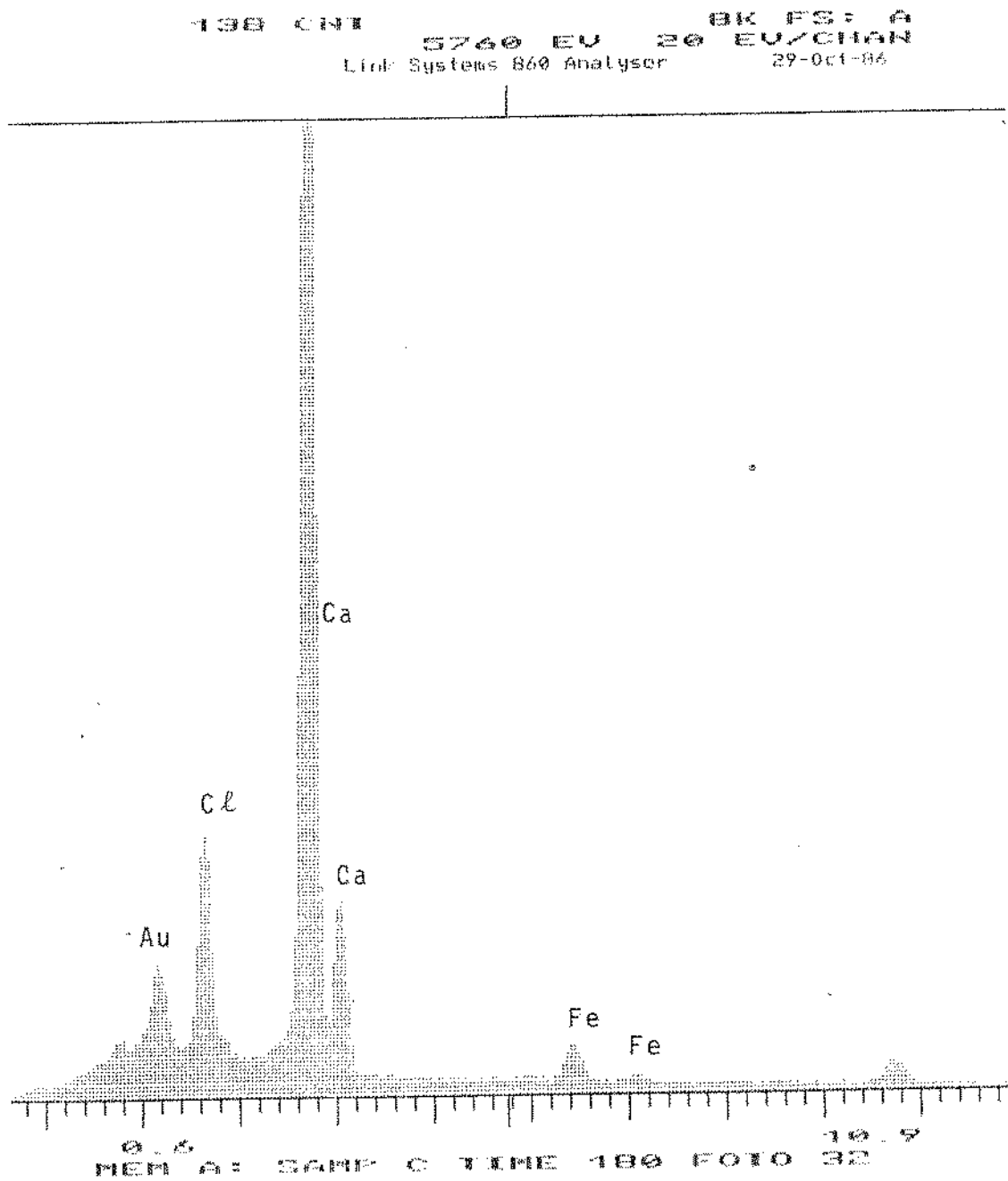


FIGURA 37 - Microanálise pontual na posição marcada pelas flechas X_1X_1 na Figura 35.



FIGURA 38 - Micrografia da região de soldagem da amostra D a zero dia de estocagem. A Figura 39 mostra a microanálise superficial (o marcador não tem qualquer sentido nessa foto). Verifica-se a presença predominante de cloro, devido ao verniz. A presença de cobre pode ser devido a contaminação no processo de soldagem.

145 CNT

BK FS: A

5520 EU 20 EU/CHAN

Link Systems 860 Analyser

28-Oct-86

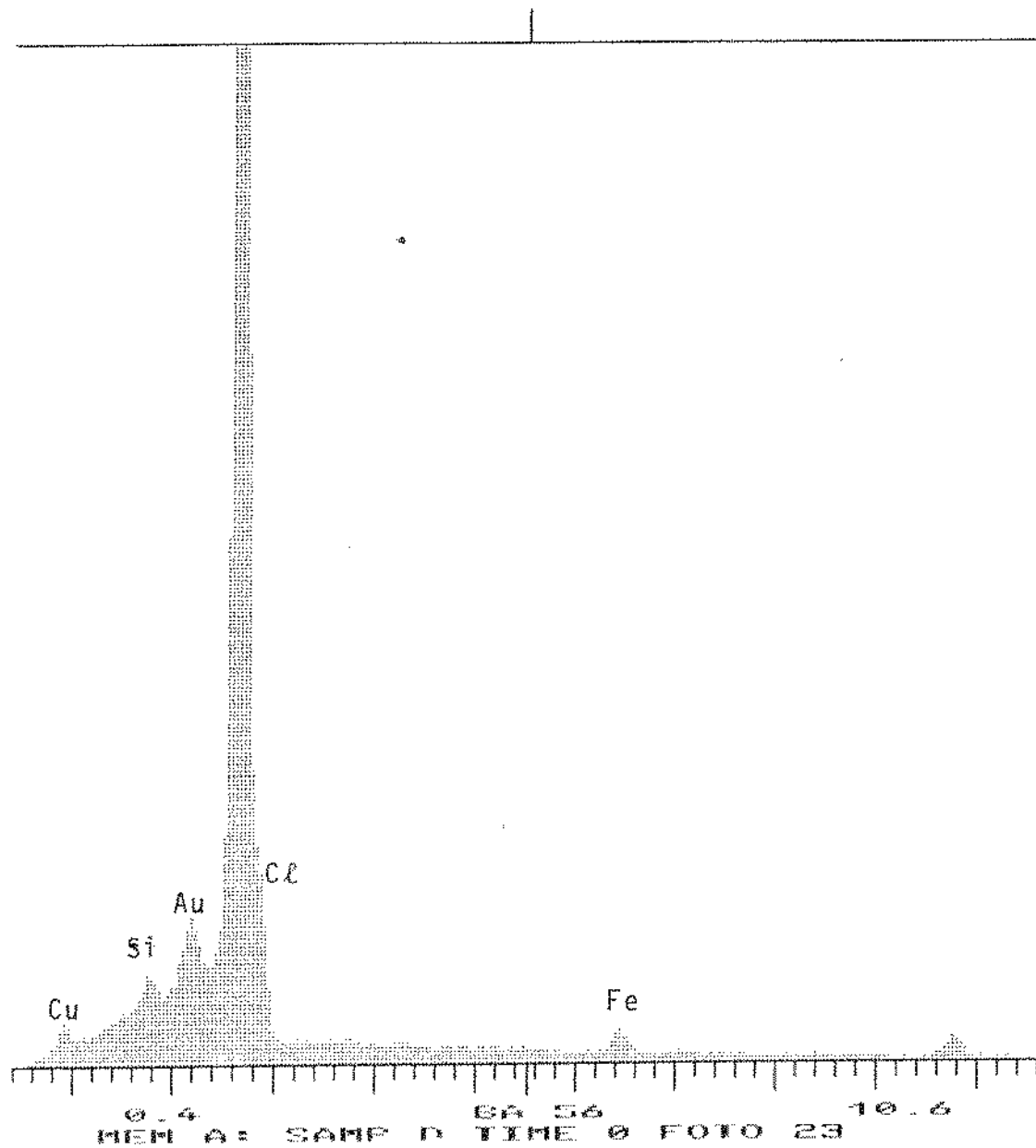


FIGURA 39 - Microanálise superficial da amostra mostrada na Figura 38.

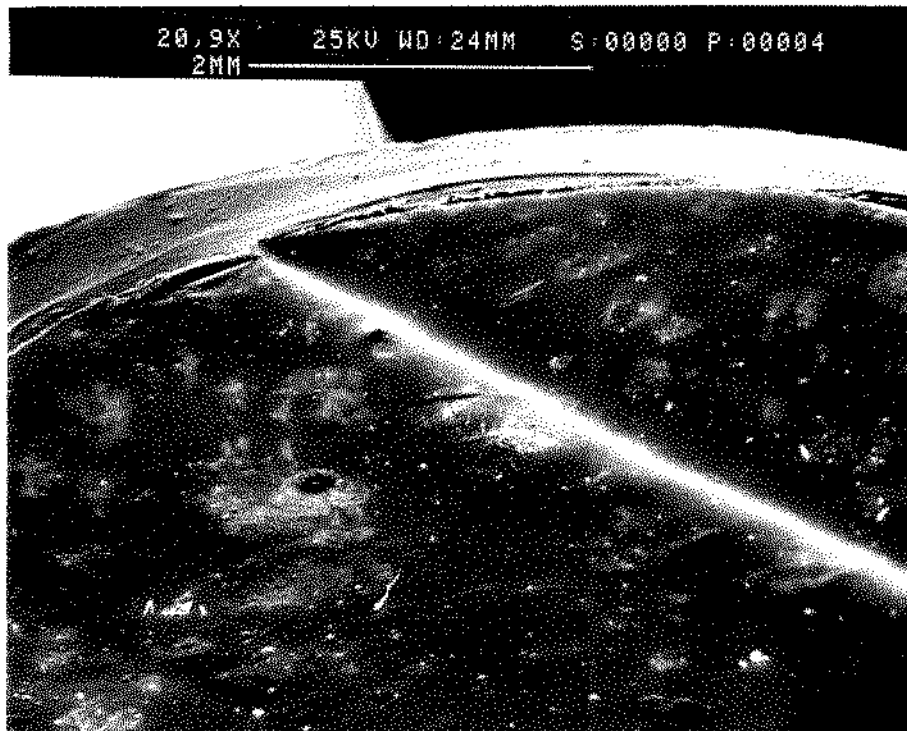


FIGURA 40 - Micrografia da região de soldagem da amostra D a zero dia de estocagem.

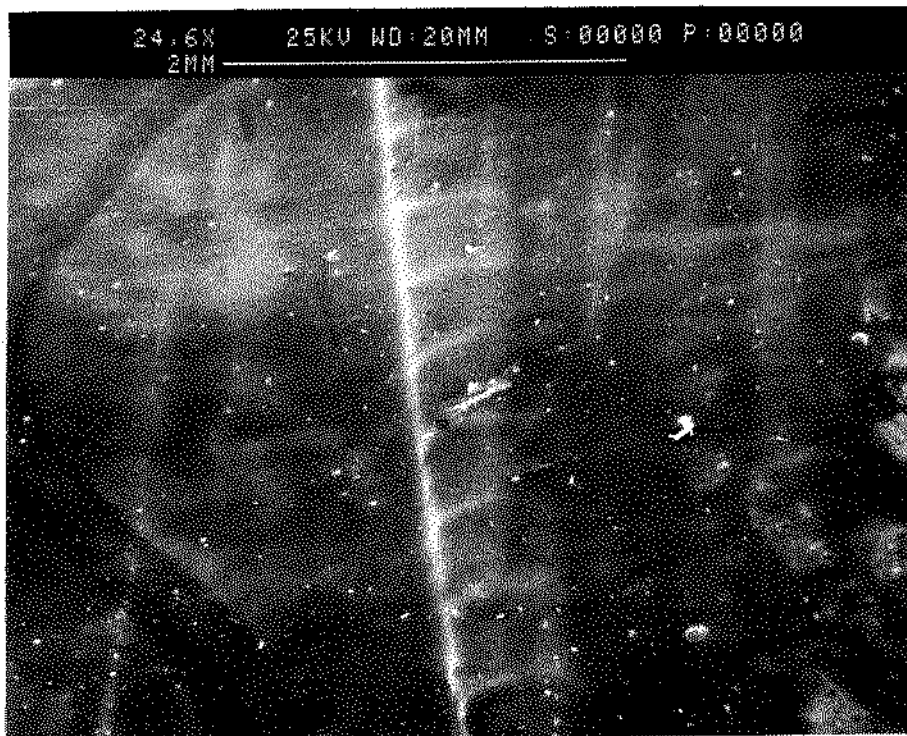


FIGURA 41 - Micrografia da região de soldagem da amostra **D** aos 180 dias de estocagem. É interessante notar as marcas devido aos pontos de soldagem, espaçadas regularmente. A microanálise da superfície (Figura 42) mostra a presença predominante do cloro, devido ao verniz. Também aqui verifica-se a presença de cobre, proveniente provavelmente do processo de soldagem.

284 CNT

5450 EU

20 EU/CHIN

BK F31 G

Link Systems D60 Analyser

29-Oct-86

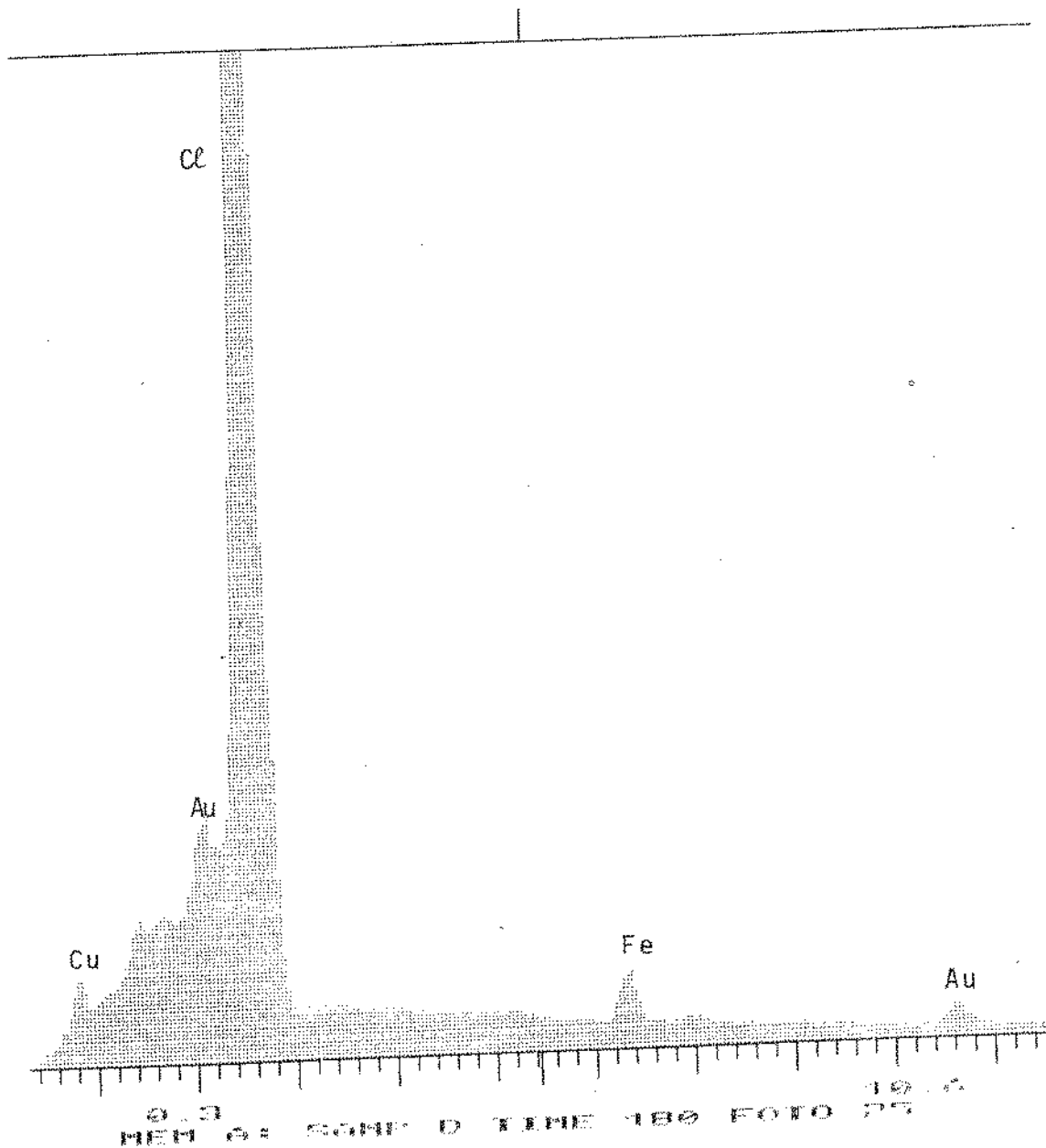


FIGURA 42 - Microanálise da superfície mostrada na Figura 41.



FIGURA 43 - Micrografia da amostra da região de soldagem da lata D aos 180 dias de estocagem. Verifica-se a presença de bolhas no verniz. A Figura 44 mostra a microanálise pontual em um poro aparente. Verifica-se que a proteção do verniz é mantida, pelas quantidades relativas do cloro, estanho e ferro. Nessa região há a presença de estanho o que não acontecia na análise sobre a solda pelo fato desse metal ser retirado no processo.

241 CNT BK FS: 0
5580 EU 20 EU/CHAN
Link Systems 860 Analyser 29-Oct-86

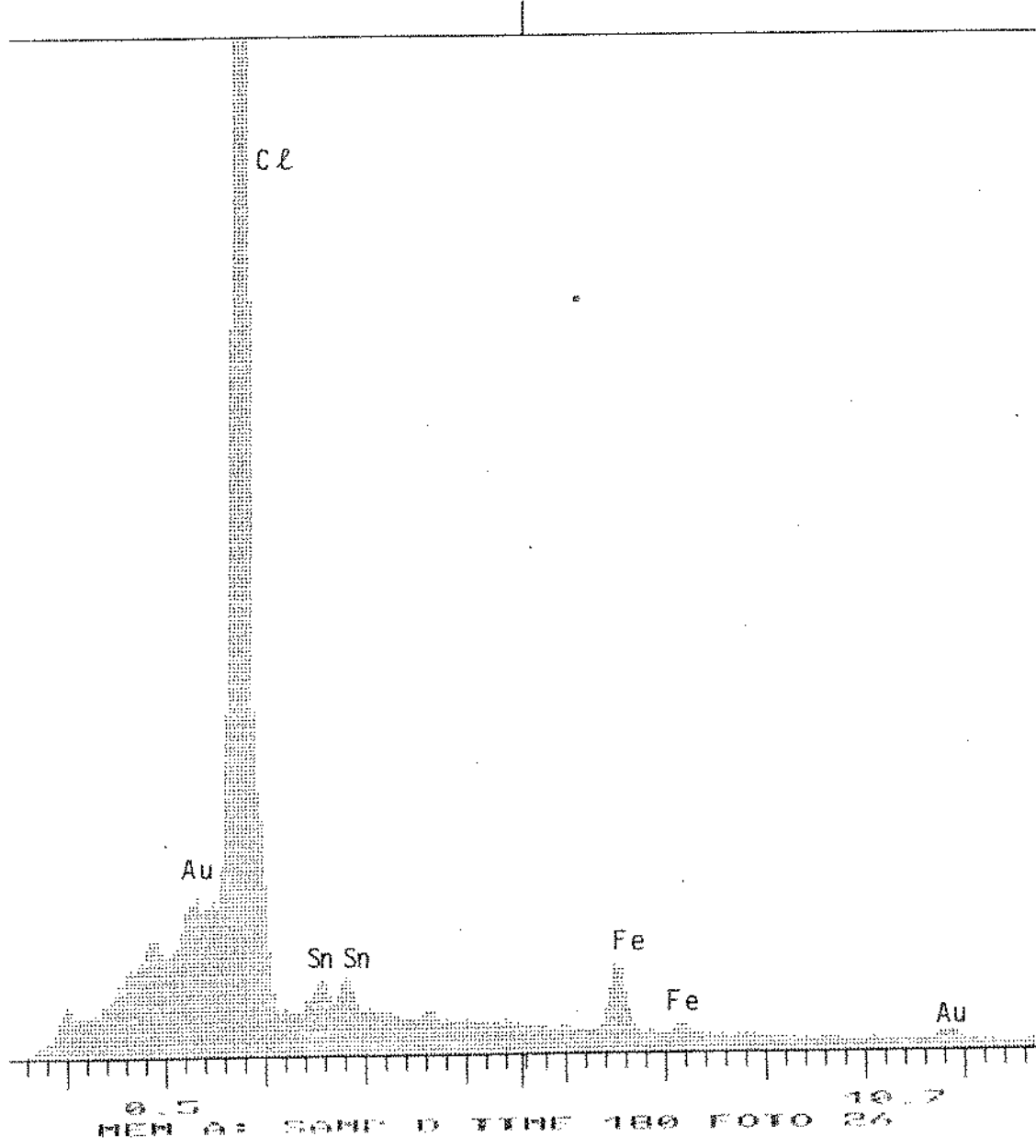
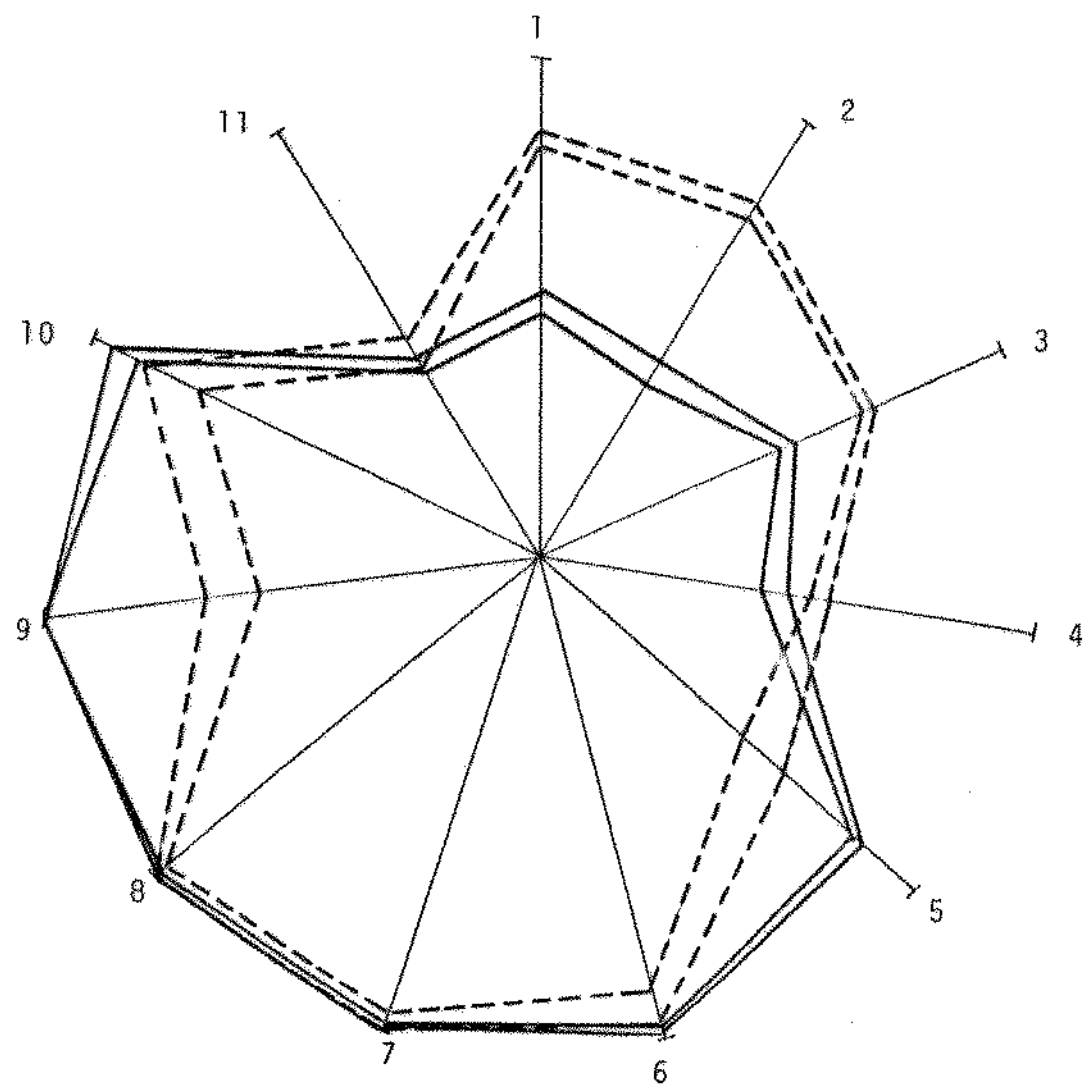


FIGURA 44 - Microanálise pontual na região mostrada na Figura 43 pelo retângulo branco.



Expansão escala 1:1,5

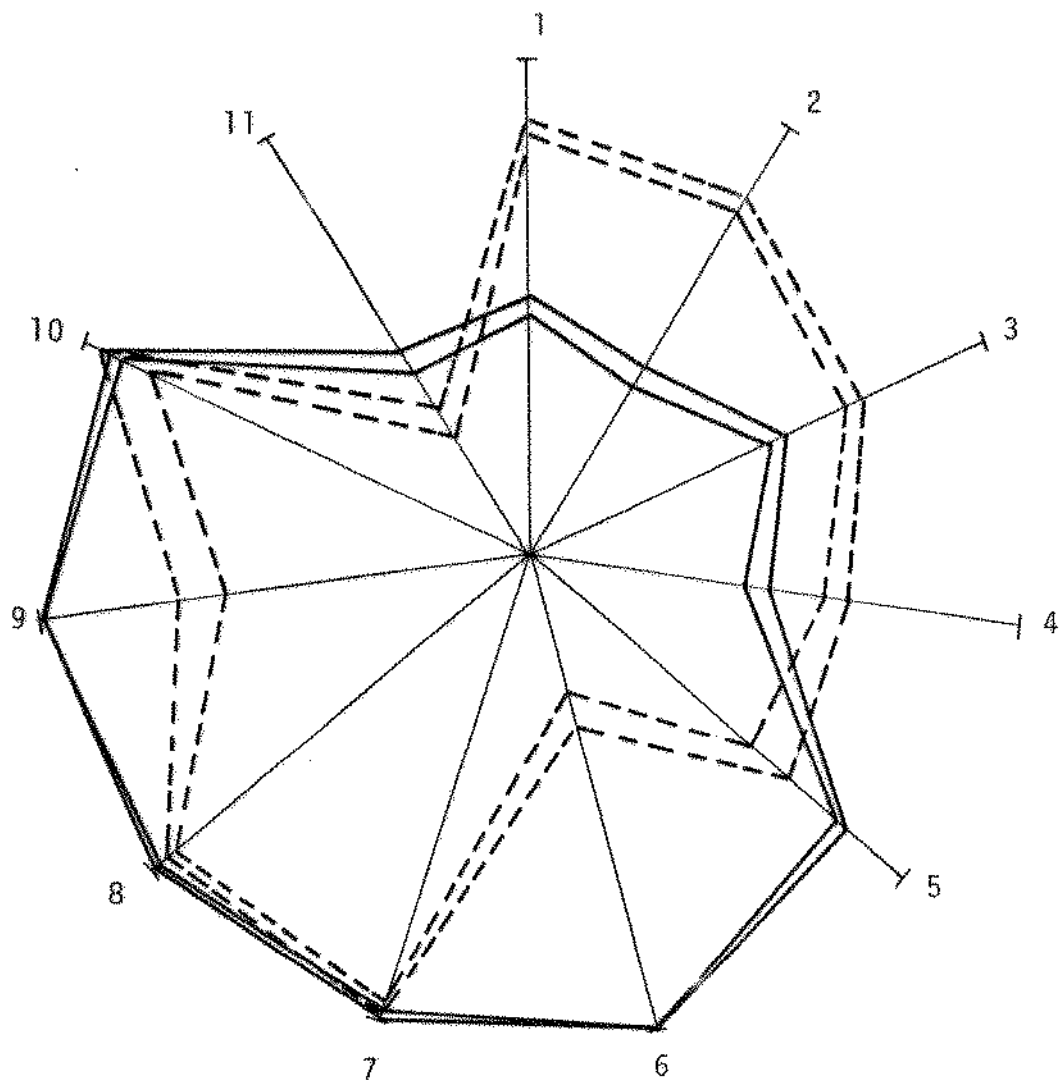


- | | | | |
|-------|----------|-------------|------------------------|
| ===== | zero dia | 1. aroma | 7. adstringente |
| ===== | 180 dias | 2. limão | 8. amargo |
| ----- | | 3. ácido | 9. sabor oxidado |
| ----- | | 4. doce | 10. outro |
| | | 5. aguado | 11. gosto remanescente |
| | | 6. metálico | |

FIGURA 51 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata A.



Expansão escala 1:1,5



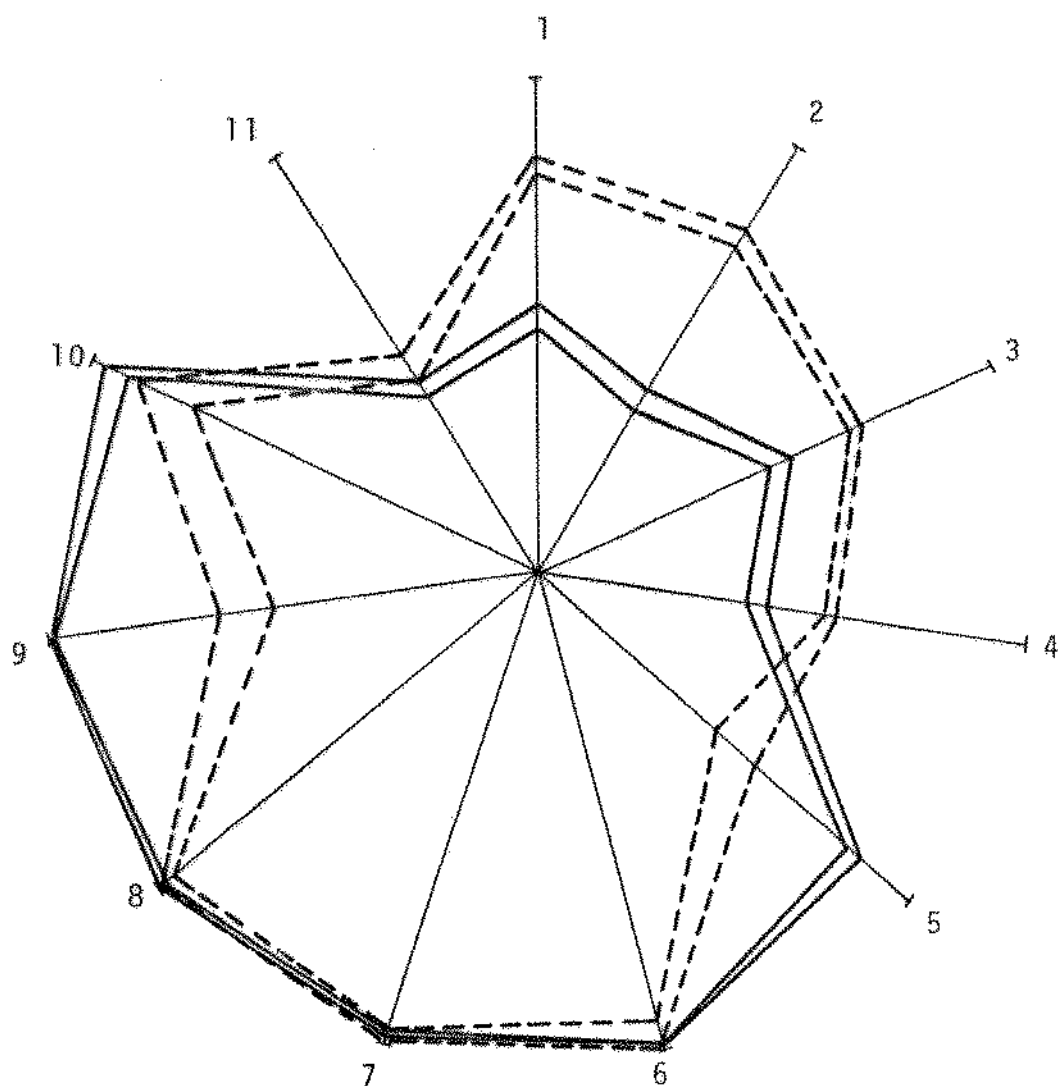
———— zero dia
----- 180 dias

- | | |
|-------------|------------------------|
| 1. aroma | 7. adstringente |
| 2. limão | 8. amargo |
| 3. ácido | 9. sabor oxidado |
| 4. doce | 10. outro |
| 5. aguado | 11. gosto remanescente |
| 6. metálico | |

FIGURA 52 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 230C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata B.



Expansão escala 1:1,5



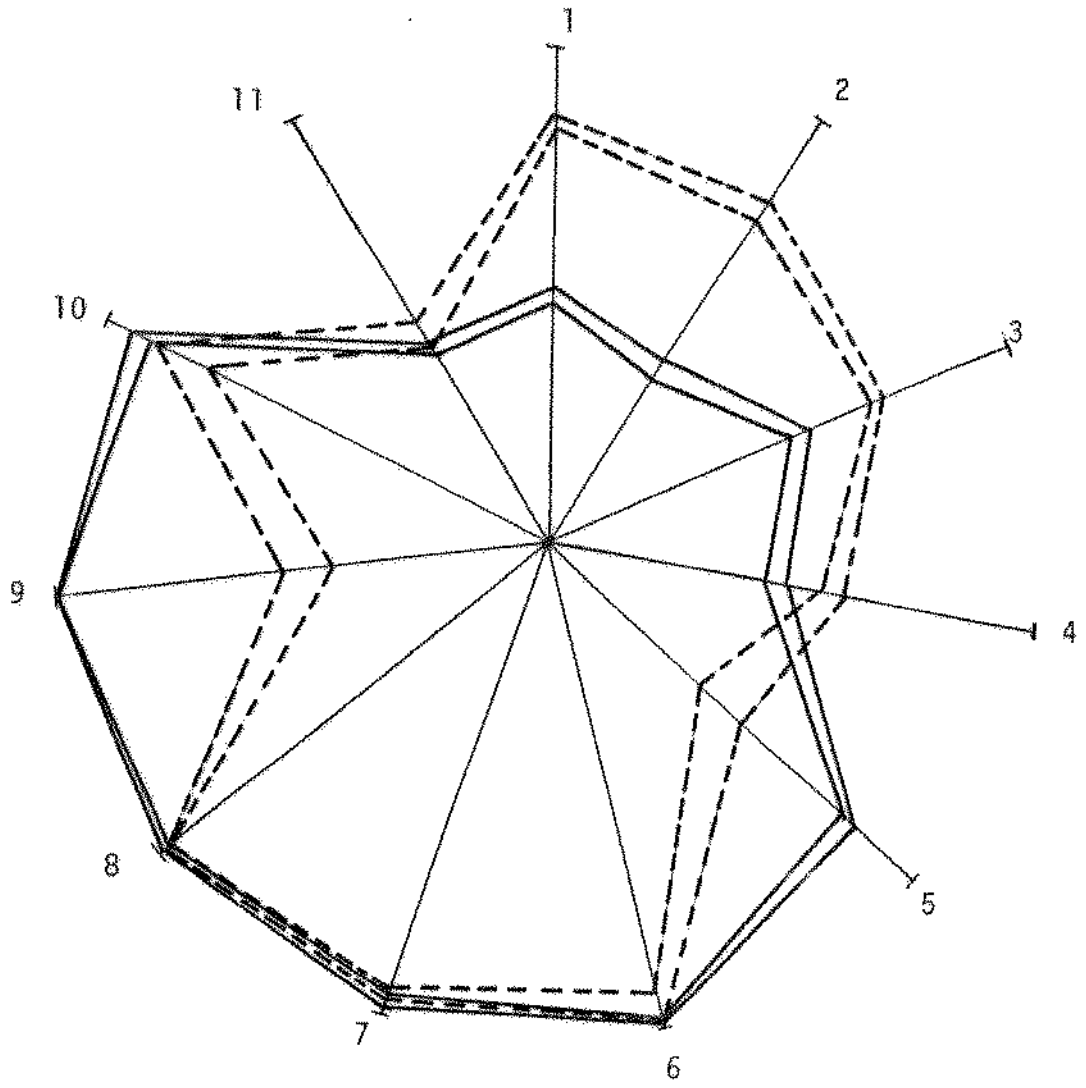
———— zero dia
----- 180 dias

- 1. aroma
- 2. limão
- 3. ácido
- 4. doce
- 5. aguado
- 6. metálico
- 7. adstringente
- 8. amargo
- 9. sabor oxidado
- 10. outro
- 11. gosto remanescente

FIGURA 53 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata C.



Expansão escala 1:1,5



- | | | | |
|-------|----------|-------------|------------------------|
| ————— | zero dia | 1. aroma | 7. adstringente |
| ————— | 180 dias | 2. limão | 8. amargo |
| ----- | | 3. ácido | 9. sabor oxidado |
| ----- | | 4. doce | 10. outro |
| | | 5. aguado | 11. gosto remanescente |
| | | 6. metálico | |

FIGURA 54 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata D.



Expansão escala 1:1,5

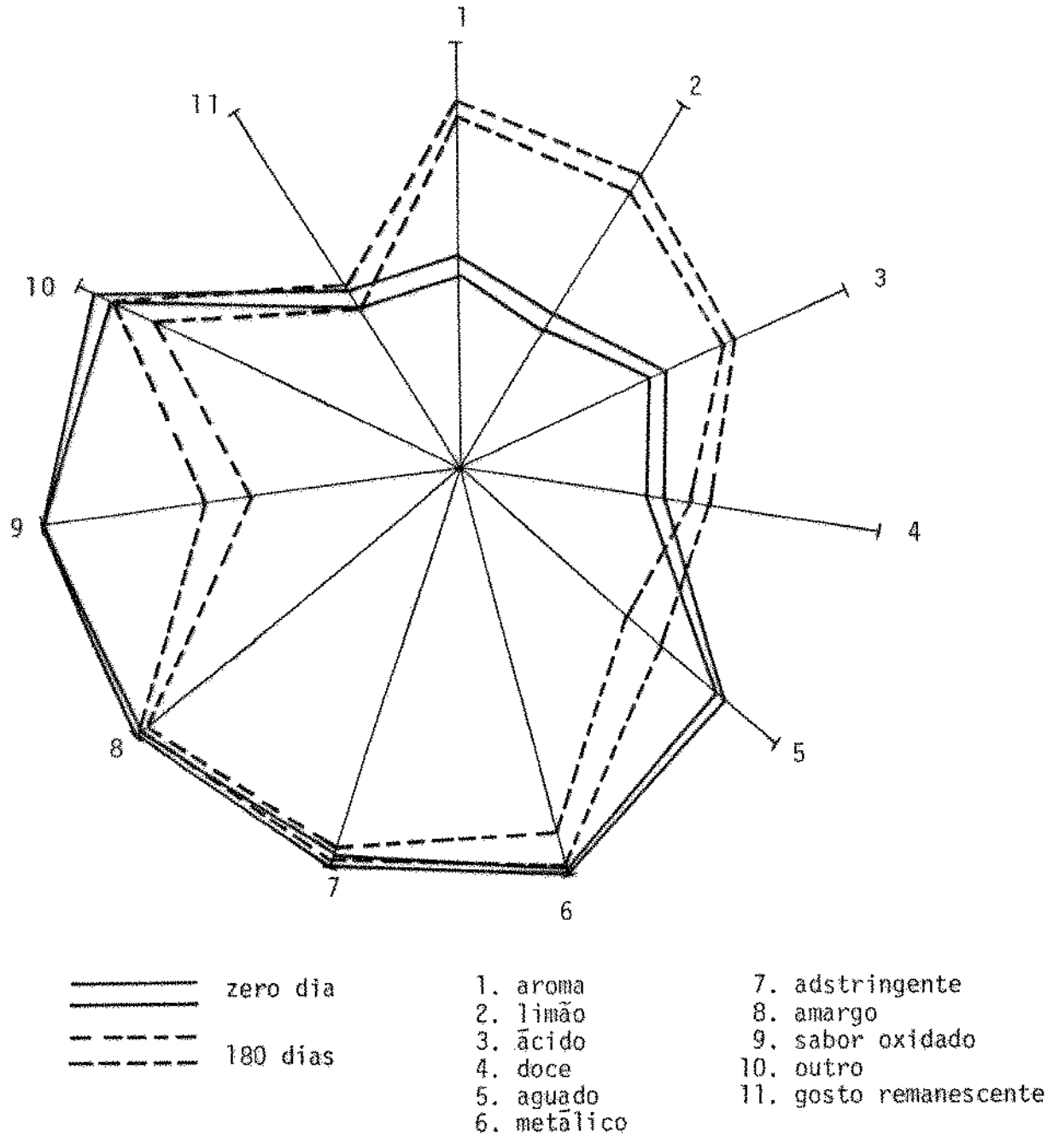
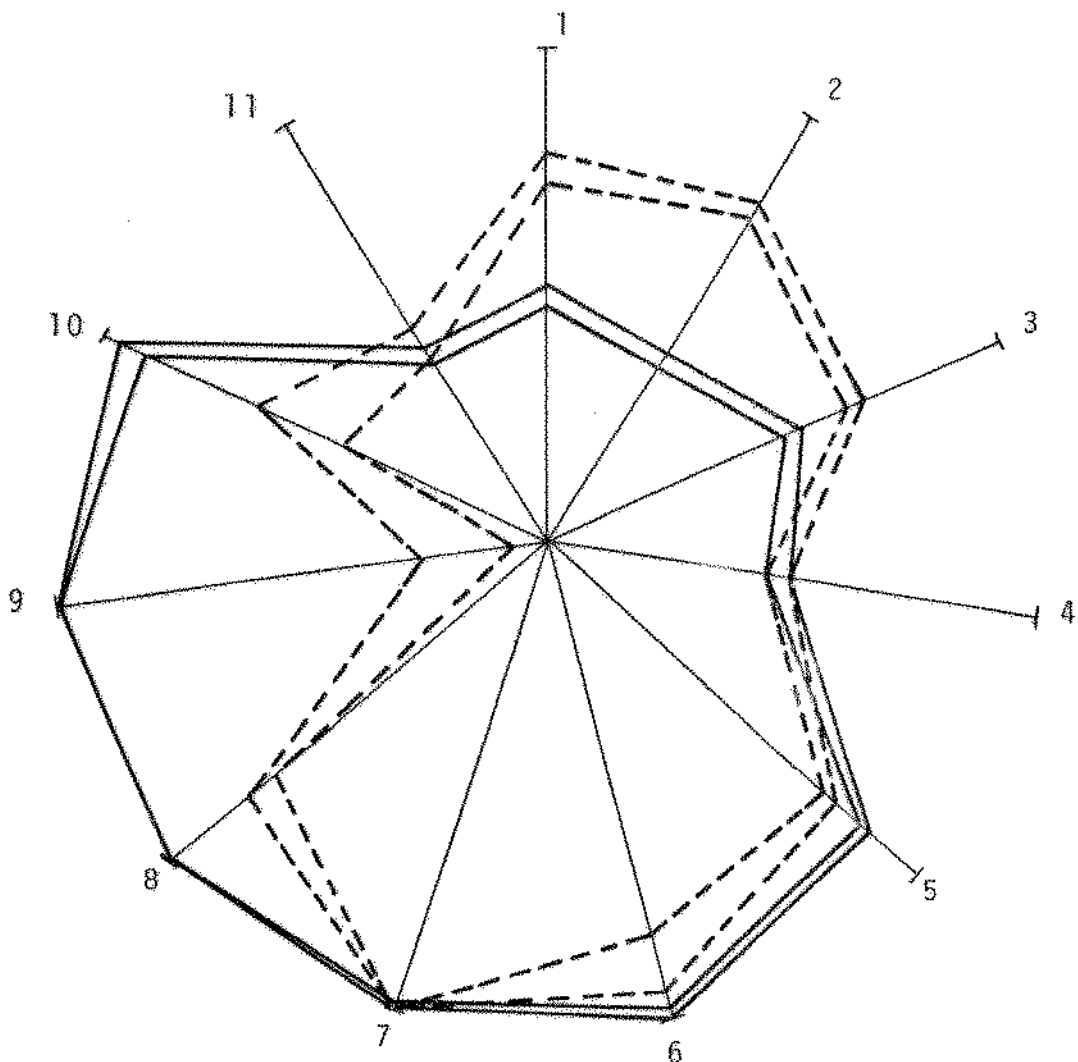


FIGURA 55 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 180 dias de estocagem a 23°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na garrafa G.



Expansão escala 1:1,5

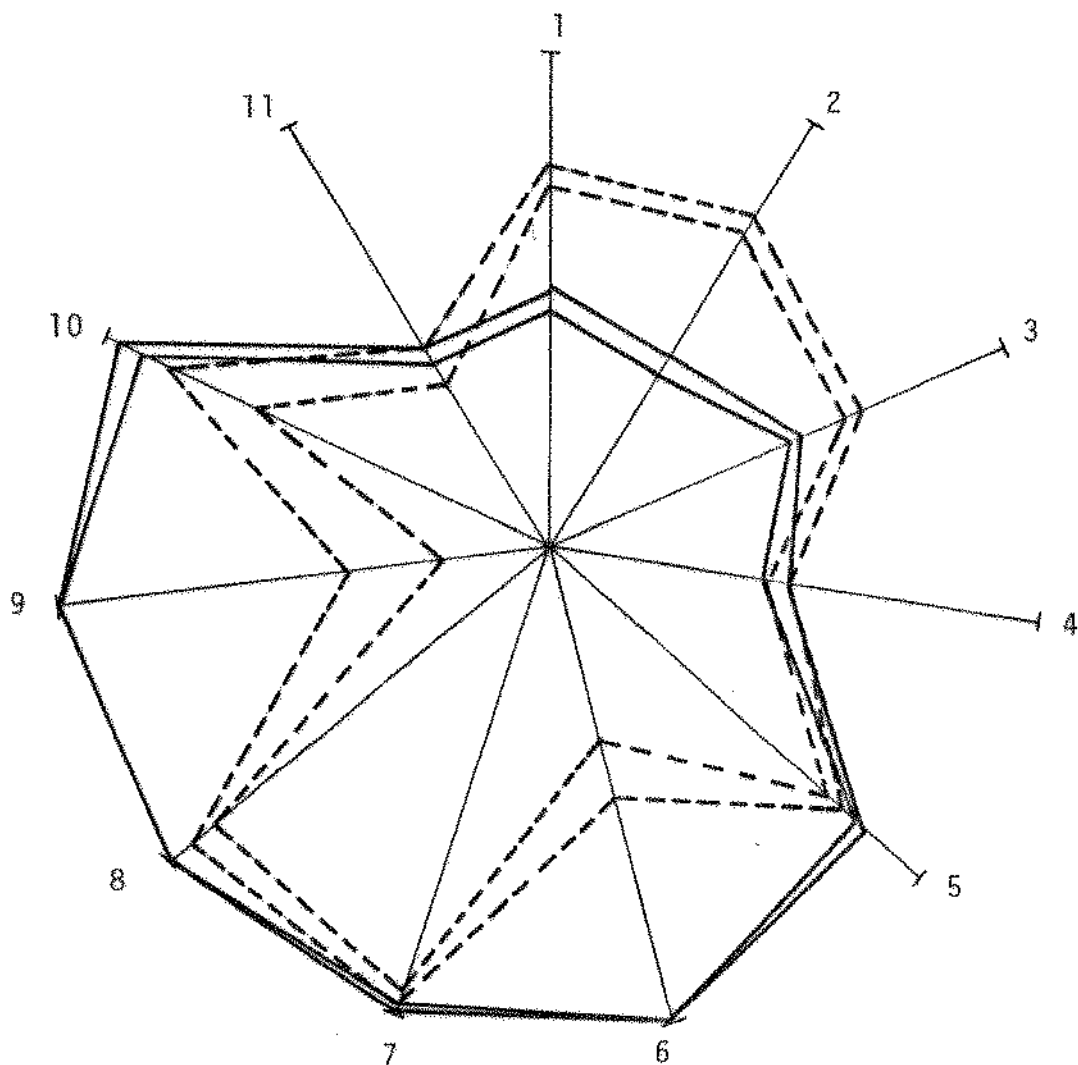


- | | | | |
|-----------|----------|-------------|------------------------|
| ————— | zero dia | 1. aroma | 7. adstringente |
| ————— | | 2. limão | 8. amargo |
| - - - - - | 180 dias | 3. ácido | 9. sabor oxidado |
| | | 4. doce | 10. outro |
| | | 5. aguado | 11. gosto remanescente |
| | | 6. metálico | |

FIGURA 57 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata A.



Expansão escala 1:1,5

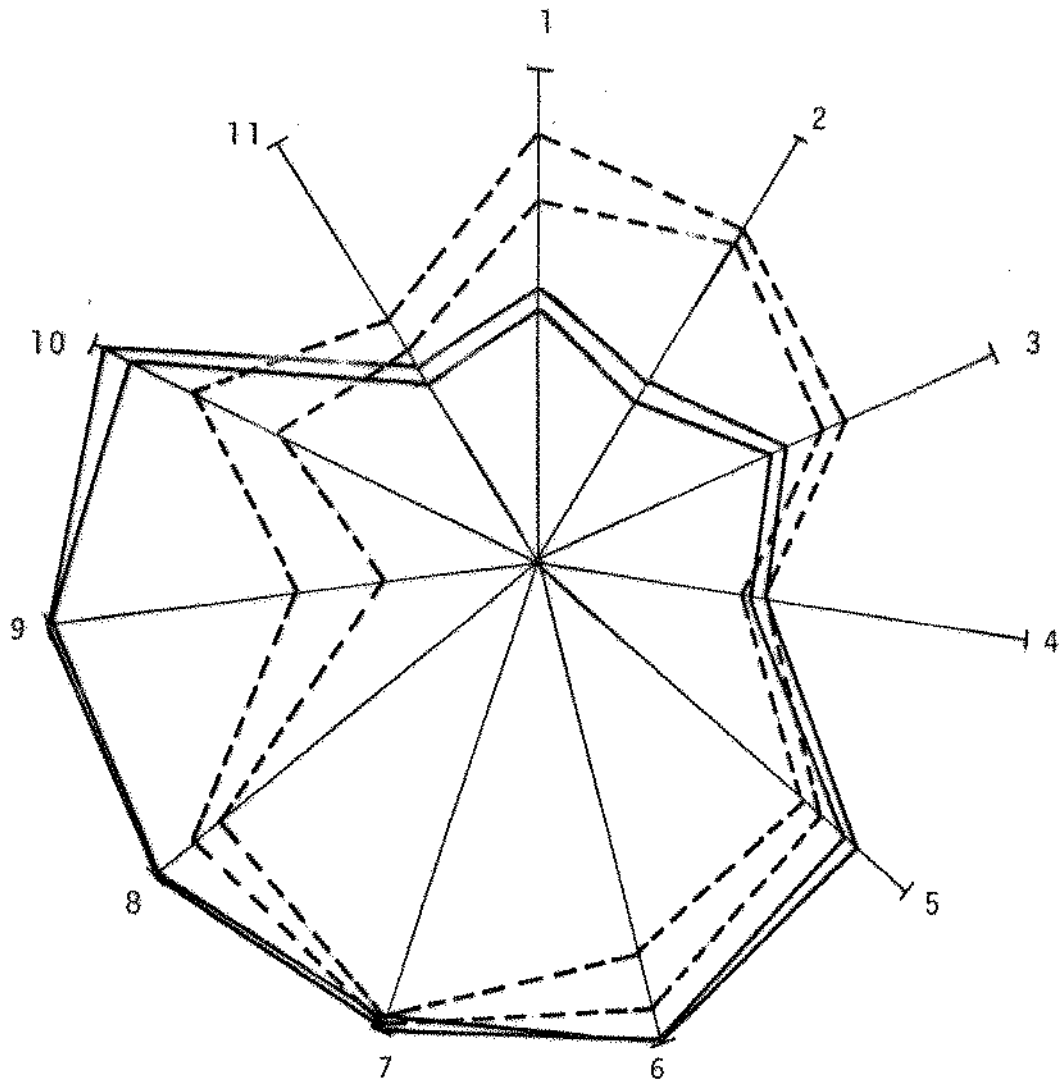


———— zero dia
———— 105 dias

- | | |
|-------------|------------------------|
| 1. aroma | 7. adstringente |
| 2. limão | 8. amargo |
| 3. ácido | 9. sabor oxidado |
| 4. doce | 10. outro |
| 5. aguado | 11. gosto remanescente |
| 6. metálico | |

FIGURA 58 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 350C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata B.

Expansão escala 1:1,5



—————	zero dia	1. aroma	7. adstringente
—————	105 dias	2. limão	8. amargo
—————		3. ácido	9. sabor oxidado
—————		4. doce	10. outro
—————		5. aguado	11. gosto remanescente
—————		6. metálico	

FIGURA 59 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata C.

Expansão escala 1:1,5

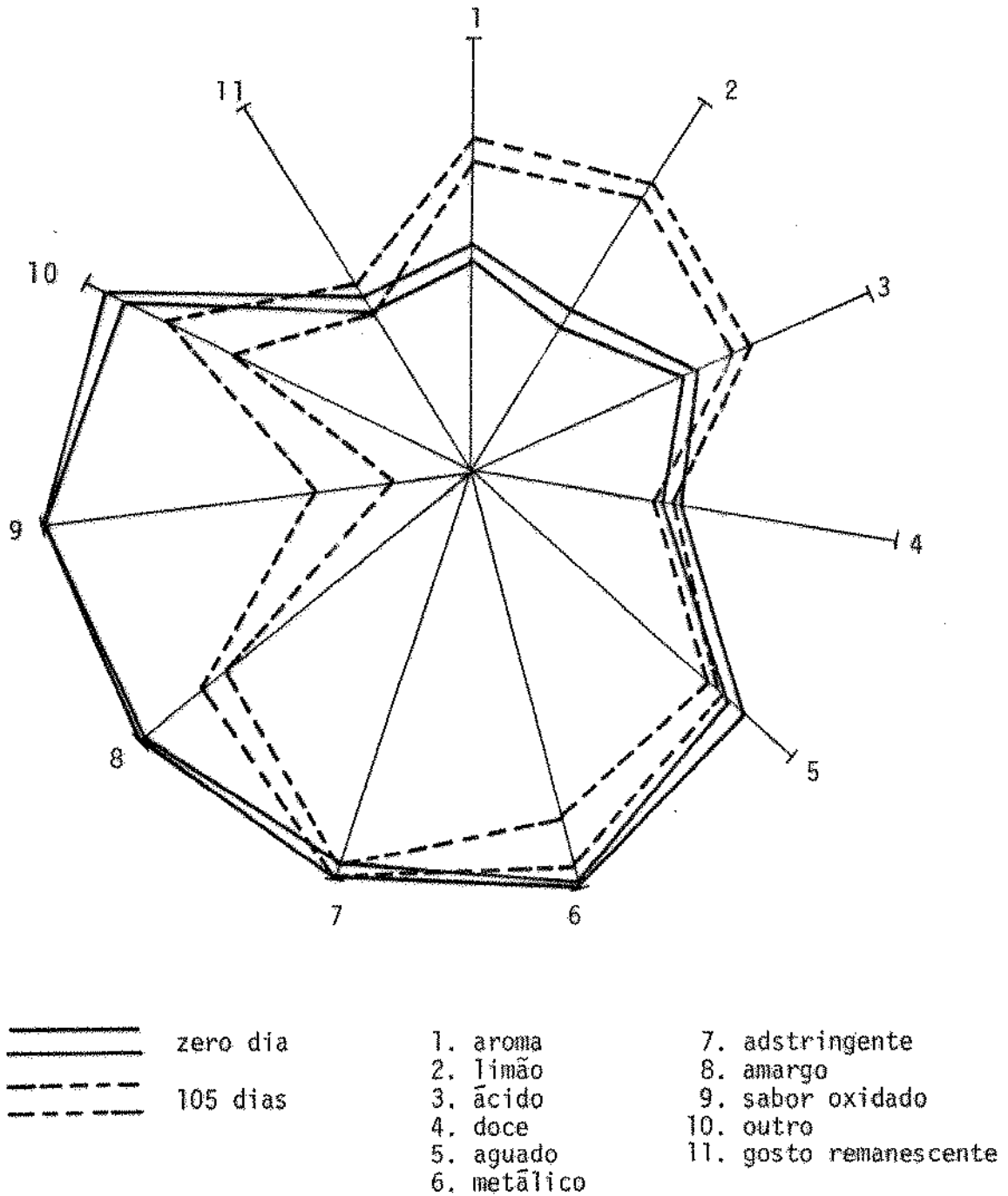
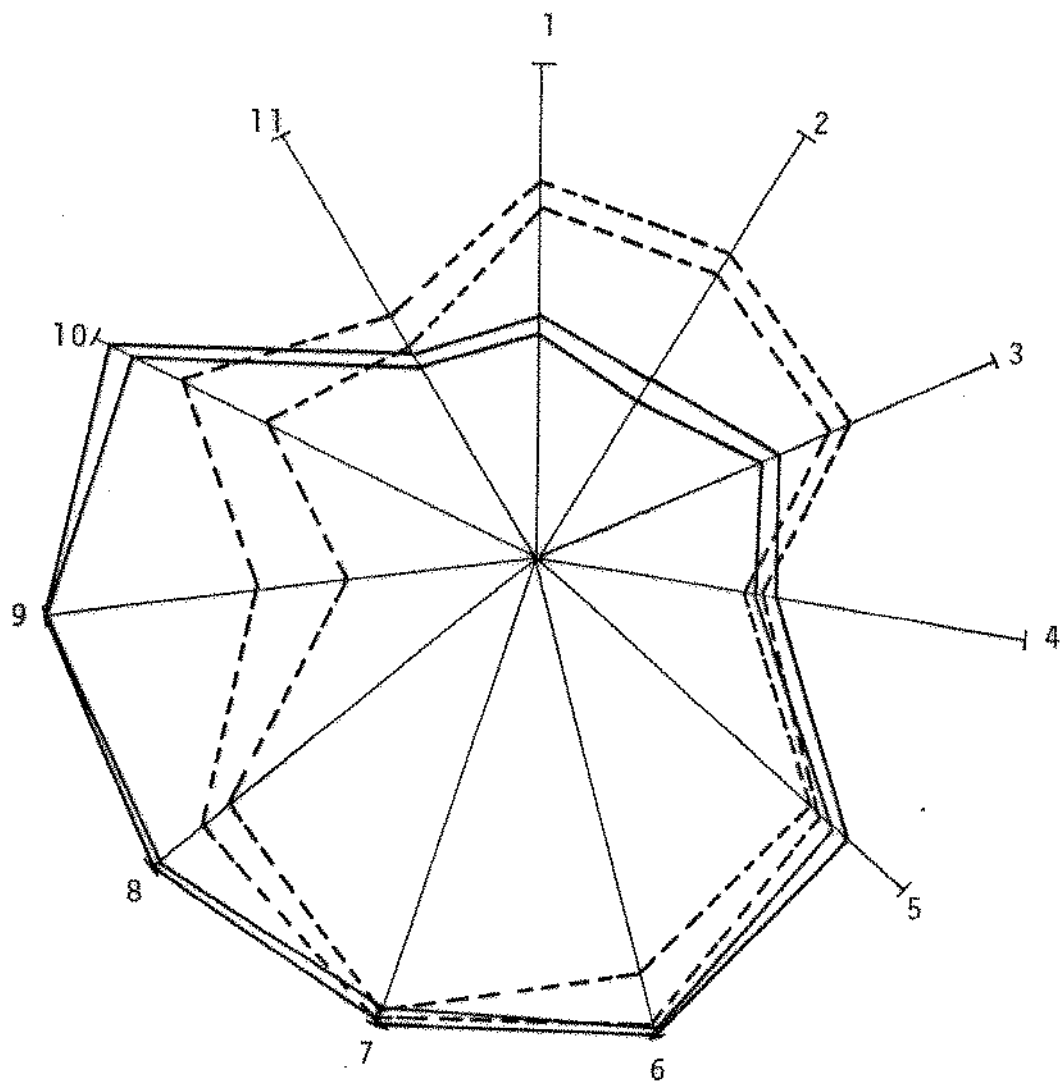


FIGURA 60 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SODA" acondicionado na lata D.

Expansão escala 1:1,5



— zero dia
- - - 105 dias

- | | |
|-------------|------------------------|
| 1. aroma | 7. adstringente |
| 2. limão | 8. amargo |
| 3. ácido | 9. sabor oxidado |
| 4. doce | 10. outro |
| 5. aguado | 11. gosto remanescente |
| 6. metálico | |

FIGURA 61 - Diagramas de perfil de estrela aos zero e 105 dias de estocagem a 35°C para a avaliação sensorial do refrigerante "SO DA" acondicionado na garrafa G.