

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da permeação ao CO₂ de embalagens de PET

Tese de Mestrado

de

Ana Catarina Borges Oliveira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Unicer, Bebidas S.A



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na Empresa: Dr. Ana Bela Pinheiro



Departamento de Engenharia Química

Setembro de 2016

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Unicer pela oportunidade de realizar esta dissertação nas suas instalações, nomeadamente ao Departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança.

Ao Professor Adélio Mendes agradeço pela sua orientação científica, apoio e disponibilidade ao longo deste projeto.

À Dra. Ana Bela Pinheiro, uma vez que foi a impulsionadora deste projeto, um obrigada pela sua orientação, apoio e pela confiança que depositou em mim em todas as etapas.

Pela integração carinhosa e acompanhamento na empresa, agradeço a toda a equipa do Departamento de Qualidade, nomeadamente à Mariana Alves, Manuel Bandeirinha, Conceição Mendes e Helena Cunha pelos bons momentos passados, pela disponibilidade bem como pelo apoio prestado. Em especial, ao Rui Roque e Fábio Oliveira pelos ensinamentos transmitidos, amizade, bem como o incentivo e críticas construtivas que me acompanharam durante estes meses.

Ao João Costa agradeço a sua total disponibilidade e ajuda na planificação do projeto.

Aos meus amigos, obrigada pela força, apoio e por sempre acreditarem em mim.

Aos meus pais e à minha irmã agradeço pelo total apoio que me deram ao longo destes meses, pela confiança que depositaram em mim, bem como o carinho e força para concluir esta etapa da minha vida.

Ao Álvaro, um agradecimento especial por todas as palavras de carinho, paciência e pela esperança que nunca me fez desistir nos maus momentos. A ti, um muito obrigada por toda preocupação e dedicação.

Resumo

As embalagens de polietileno tereftalato (PET) apresentam uma grande variabilidade de aplicações, sendo utilizadas principalmente em garrafas para refrigerantes e águas, produtos cosméticos, de limpeza, entre outros. Estas embalagens facilitam cada vez mais o dia-a-dia dos consumidores através de artigos mais leves, seguros para consumo, inquebráveis e com sistemas de capsulagem que preservam as características organolépticas do produto. O crescimento do consumo de bebidas carbonatadas em embalagens PET tem vindo a aumentar. Desta forma a qualidade da embalagem é um aspeto importante e por isso o estudo das águas gasocarbónicas em embalagens PET contribuem para um controlo, melhoramento e evolução constante desta.

Este projeto tem como principal objetivo o estudo da permeação ao CO₂ de garrafas PET contendo água gasocarbónica. Para além disso, foi realizado uma comparação dos dois métodos utilizados, a titulação ácido-base e o método de expansão múltipla de volume. Para tal, foram efetuados ensaios a três temperaturas 25 °C, 30 °C e 37 °C durante um período de tempo de dois meses, sendo as concentrações de CO₂ inicialmente registadas semanalmente e por fim mensalmente.

Os resultados obtidos pelos métodos utilizados traduzem os valores que são de acordo com a diminuição da concentração de CO₂. No entanto, a titulação ácido-base apresenta alguns resultados inconsistente. Não foi possível obter uma correlação clara entre a permeabilidade da embalagem ao CO₂ e a temperatura. Neste estudo conclui-se que o método MVE é o que apresenta uma melhor precisão.

Palavras Chave: PET, água gasocarbónica, permeação global, titulação ácido-base, método de expansão múltipla de volume.

Abstract

The polyethylene terephthalate (PET) packaging offers a great variety of applications, such as being used for containing water and other beverage, cosmetic and cleaning products, etc. These packaging facilitate even more the day-to-day tasks of the consumers, being light and unbreakable and preserving the organoleptic characteristics of the product. The consumption of carbonated beverages in PET packaging has been growing. This way the quality of packaging is a very important parameter, so, the study of carbonated water in PET packaging contributed to a control, constant improvement and development thereof.

The main objective of this project is to study the CO₂ permeation in PET bottles that contain carbonated water, furthermore, a comparison between the two used methods, acid-base titration and Multiple Volume Expansion method, has been made. To accomplish this, they were made laboratory tests at three different temperatures, 25 °C, 30 °C and 37 °C, during a period of two months, in which the concentrations of CO₂ were, in the beginning, recorded once a week and, by the end, once a month.

The results accomplished by the methods used, translate values that go in accordance to the CO₂'s decrease of concentration. However, the acid-base titration presents some inconsistent results. It was not possible to predict a clear correlation between the permeability of packaging and the temperature. In this study it was concluded that the MVE method was the one that presents the best precision.

Keywords: PET, carbonated water, global permeation, acid-base titration, multiple volume expansion.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Água Mineral Natural Gasocarbónica.....	4
2.2	Embalagens de polietileno tereftalato.....	5
2.2.1	Aplicações e Propriedades do PET	6
2.2.2	Estrutura e Morfologia.....	7
2.2.3	Produção de PET	9
2.2.4	Perda de CO ₂ em embalagens PET	10
2.3	Permeabilidade.....	10
2.3.1	Propriedade de Barreira	12
2.3.2	Multicamada- Nylon MXD6.....	13
2.4	Métodos de determinação CO ₂ em bebidas	14
2.4.1	Determinação do CO ₂ Livre- Titulação Ácido-Base	14
2.4.2	Método da expansão múltipla de volume	16
3	Resultados e Discussão.....	20
3.1	Permeação Global.....	20
3.1.1	Titulação Ácido-Base	20
3.1.2	Método de expansão múltipla de volume	23
3.1.3	Aceleração da perda de concentração de CO ₂	25
3.2	Comparação de métodos	25
3.2.1	Linearidade.....	25
3.2.2	Precisão intermédia	27
3.2.3	Teste de Fisher-Snedecor.....	28

3.2.4	Cartas de controlo	29
4	Conclusões.....	36
4.1	Objectivos Realizados.....	36
4.2	Limitações e Trabalho Futuro	37
4.3	Apreciação final	37
5	Referências.....	38
Anexo 1	Valores da concentração de CO ₂	42
Anexo 2	Permeação global	44
Anexo 3	Linearidade.....	47
Anexo 4	Teste Fisher-Snedecor	50
Anexo 5	Avaliação Outliers.....	51

Índice de Figuras

Figura 1- Portefólio de marcas da Unicer [1].....	2
Figura 2- Síntese do PET por esterificação direta. [5]	5
Figura 3- Velocidades intrínsecas da síntese do PET. (Adaptado de [6])	6
Figura 4- Esquema do modelo morfológico “Micela Franjada”. [7]	7
Figura 5- Pré-formas de PET amorfa, parcialmente cristalina e cristalina, respetivamente.[6]	8
Figura 6- Etapas de produção de PET. [10]	9
Figura 7- Mecanismo da permeação de um gás ou vapor através de um filme. (Adotado de [13])	11
Figura 8- Formação da resina Nylon MXD6 [20]	13
Figura 9- Equipamento da titulação ácido-base.	15
Figura 10- Equipamento CarboQC.	16
Figura 11-Compensação do ar dissolvido. (Adotado de [22])	18
Figura 12- Perdas da concentração de CO ₂ a 25 °C.....	21
Figura 13- Perdas da concentração de CO ₂ a 30 °C	21
Figura 14- Perdas da concentração de CO ₂ a 37 °C.....	21
Figura 15- Perdas da concentração de CO ₂ a 25 °C.....	23
Figura 16- Perdas da concentração de CO ₂ a 30 °C.....	23
Figura 17- Perdas da concentração de CO ₂ a 37 °C.....	24
Figura 18- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica A pelos resultados da titulação.	29
Figura 19- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica A pelos resultados do MVE.....	30
Figura 20- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica B pelos resultados da titulação.	30
Figura 21- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica B pelos resultados do MVE.....	31
Figura 22- Carta de controlo a 30 °C da água gasocarbónica A pelos resultados da titulação.	31
Figura 23- Carta de controlo a 30 °C da água gasocarbónica A pelos resultados do MVE.....	32
Figura 24- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica B pelos resultados da titulação.	32
Figura 25- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica B pelos resultados do MVE.....	33
Figura 26- Carta de controlo a 37 °C da água gasocarbónica A pelos resultados da titulação.	33

Figura 27- Carta de controlo a 37 °C da água gasocarbónica A pelos resultados do MVE.....	34
Figura 28- Carta de controlo a 37 °C da água gasocarbónica B pelos resultados da titulação .	34
Figura 29- Carta de controlo a 37 °C da água gasocarbónica B pelos resultados do MVE.....	35

Índice de Tabelas

Tabela 1- Permeações globais obtidas pelo método da titulação ácido-base	22
Tabela 2- Permeações globais obtidas pelo MVE.	24
Tabela 3- Valores das relações das permeações globais	25
Tabela 4- Avaliação do CV_m das temperaturas estudadas.....	26
Tabela 5- Avaliação da precisão intermédia das amostras e temperaturas estudadas.....	27
Tabela 6- Valores do teste F dos ensaios realizados... ..	28

Notação e Glossário

Variáveis	Definição	Unidades
V_i	Velocidade intrínseca	$\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$
T_g	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}\text{C}$
J	Fluxo	$\text{mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D	Coeficiente de difusão	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C	Concentração na fase gasosa	mol
q	Concentração na fase adsorvida	mol
P_V	Pressão de vapor	bar
S	Coeficiente de solubilidade	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}$
l	Espessura do filme	cm
p_{25}	Permeação global a 25 $^{\circ}\text{C}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{dia}$
p_{30}	Permeação global a 30 $^{\circ}\text{C}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{dia}$
p_{37}	Permeação global a 37 $^{\circ}\text{C}$	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{dia}$
v	Volume de titulante	mL
t	Toma da amostra	g
MM_{CO_2}	Massa molecular dióxido de carbono	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
V_l	Volume da fase líquida inicial	mL
$V_{l,1}$	Volume da fase líquida após a primeira expansão	mL
$V_{l,2}$	Volume da fase líquida após a segunda	mL
$C_{\text{CO}_2,0}$	Concentração de CO ₂ inicial	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{\text{CO}_2,1}$	Concentração de CO ₂ inicial após a primeira expansão	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{\text{CO}_2,2}$	Concentração de CO ₂ inicial após a segunda expansão	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$V_{g,1}$	Volume da fase gasosa após a primeira expansão	mL
$V_{g,2}$	Volume da fase gasosa após e a segunda expansão	mL
$X_{\text{CO}_2,1}$	Fração molar do CO ₂ na primeira e segunda expansão	
$X_{\text{CO}_2,2}$	Fração molar do CO ₂ na primeira e segunda expansão	
P_1	Pressão na primeira e segunda expansão;	atm
P_2	Pressão na primeira e segunda expansão;	atm
$X_{\text{ar},1}$	Fração molar do ar na primeira e segunda expansão	
$X_{\text{ar},2}$	Fração molar do ar na primeira e segunda expansão	
$C_{\text{ar},1}$	Concentração do ar após a primeira e a segunda expansão;	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{\text{ar},2}$	Concentração do ar após a primeira e a segunda expansão;	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
R	Constante dos gases ideais	$\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
T	Temperatura;	$^{\circ}\text{C}$
S_{CO_2}	Solubilidade do CO ₂	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
S_{ar}	Solubilidade do ar	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Lista de Siglas

CO ₂	Dióxido de carbono
PET	Polietileno tereftalato
TPA	Ácido tereftálico
EG	Etileno glicol
DMT	Dimetil tereftalato
MXDA	Meta-xililenodiamina
EVOH	Álcool vinílico
PAN	Acrilonitrilo
PVDC	Policloreto de vinilideno
MVE	Método de expansão múltipla de volume
CV _m	Coeficiente de variação do método

Si	Precisão intermédia
CVSi	Coeficiente de variação da precisão interna
F	Teste F

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente projecto foi realizado nas instalações da empresa Unicer Bebidas, S.A., Centro de Produção de Cerveja de Leça do Balio, no âmbito da unidade curricular Dissertação, do Mestrado Integrado em Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Este projeto tem como objetivo o estudo da permeação ao dióxido de carbono (CO₂) de garrafas de politereftalato de etileno (PET) contendo água gasocarbónica, assim como a comparação dos métodos utilizados.

O processo pelo qual o gás se dissolve na água é chamado de carbonatação, podendo este ocorrer naturalmente, como as águas minerais naturais que absorvem o CO₂ durante a sua permanência no solo ou artificialmente, como é o caso dos refrigerantes.

A indústria de bebidas gasocarbónicas enfrenta desafios à medida que os consumidores exigem mais qualidade e variedade, num mercado cada vez mais competitivo. A qualidade da embalagem da garrafa é um fator importante que influencia as características organoléticas do produto final.

1.2 Apresentação da Empresa

A Unicer é a maior empresa portuguesa de bebidas com uma estratégia multimarca e multimercado, cuja atividade assenta nos negócios das Cervejas e das Águas engarrafadas. A Unicer também está presente nos segmentos dos refrigerantes, dos vinhos, na produção e comercialização de malte e no negócio do turismo, detendo dois ativos de referência na região de Trás-os-Montes: os Parques Lúdico-Termas de Vidago e Pedras Salgadas. Esta empresa é maioritariamente Portuguesa uma vez que é detida em 56 % pelo Grupo VIACER (BPI, Arsopi e Violas) e em 44 % pelo Grupo Carlsberg. A empresa apresenta um portfólio variado de produtos e marcas, atuando em cinco segmentos: Cervejas; Águas; Refrigerantes; Vinhos e Sidras (figura 1), destacando-se os sabores da Sidra: Maça, Blackberry e Citrus.



Figura 1- Portefólio de marcas da Unicer [1]

Para além do principal centro de produção em Leça do Balio, a Unicer conta ainda com outros centros de produção, assim como: Pedras Salgadas, Castelo de Vide, Caramulo, Envendos, Melgaço, Póvoa do Lanhoso e Poceirão.

A Unicer está presente em Portugal, assim como nos mercados da Europa Central, África, na América, Ásia e por fim na Oceânia. [1]

1.3 Contributos do Trabalho

Neste projeto foi possível avaliar o comportamento da evolução da concentração de CO₂ em embalagens PET submetidas a três temperaturas diferentes para posterior determinação da sua permeação global. Os métodos utilizados para a determinação da permeação global foram a titulação ácido-base e o método de expansão múltipla de volume. No final do período de ensaio, dois meses, este estudo permitiu obter uma comparação de desempenho dos dois métodos e possibilitou a análise das relações das permeações globais das temperaturas estudadas.

Através deste projeto foi possível realizar uma avaliação das embalagens PET submetidas a temperaturas forçadas, como também obter informações relevantes acerca do desempenho da utilização de um novo método, expansão múltipla de volume, pois actualmente apenas é usado a titulação ácido-base. Apesar dos resultados obtidos, é necessário um estudo mais aprofundado, de forma a conseguir acelerar o processo de perda de CO₂ a diferentes temperaturas, assim como para a validação do método de expansão múltipla de volume.

1.4 Organização da Tese

O primeiro capítulo consiste numa breve descrição do projeto, o contexto que este surge, assim como o propósito e importância deste estudo. Ainda são mencionados os objectivos propostos através da realização deste projeto e por fim é feita uma breve apresentação da empresa Unicer.

O segundo capítulo contém o contexto e estado de arte, onde são referidos as etapas de processo das embalagens PET, bem como os fundamentos teóricos que apoiam os métodos utilizados, a titulação ácido-base e o método de expansão múltipla de volume. Neste capítulo é ainda feita uma pequena descrição de algumas metodologias atuais utilizadas. Apresenta-se ainda a descrição do projeto onde são mencionados e detalhados os procedimentos experimentais seguidos.

No terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos referentes aos métodos utilizados, a titulação ácido-base e o método de expansão múltipla de volume, bem como a discussão dos mesmos.

Por último, o quarto capítulo consiste nas conclusões finais, na referência das limitações do projeto, assim como sugestões para um trabalho futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Água Mineral Natural Gasocarbónica

A mineralização da água mineral natural e de nascente depende da sua permanência no subsolo assim como do tempo que estas permanecem nos aquíferos em contacto com a rocha. O percurso destas águas é explicado pelo chamado Ciclo da Água. A água dos oceanos é evaporada pela ação da temperatura, precipitando-se mais tarde sob a forma de chuva ou neve. Quando chega novamente à superfície, parte dessa chuva ou neve junta-se aos rios e lagos e a restante evapora-se. A componente que fica infiltrada nas camadas rochosas do subsolo forma os aquíferos que são formações geológicas permeáveis onde circulam as águas subterrâneas. [1]

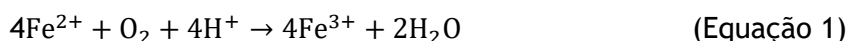
Estes tipos de águas são ricas em sais minerais que por sua vez, são constituídos por elementos químicos da crosta terrestre. Ao entrarem em contato com a água, os minerais começam a dissolver-se e a quantidade destes nas águas depende, em muito, do tempo e das formações geológicas com as quais estiveram em contacto. Este contato permite que as águas minerais naturais contenham uma composição química bastante específica, sendo que algumas águas minerais naturais possuem gás natural, as águas gasocarbónicas. [1]

A origem do gás carbónico natural é, em todos os casos, endógena de procedência predominantemente vulcânica, encontrando-se mais concretamente, ligada a fenómenos de vulcanismo residual [2]. Para conservar propriedades das águas gasocarbónicas, o engarrafamento tem de ser efetuado no local de captação para preservar todas as suas qualidades e pureza. [1]

As águas de nascente têm em geral tempos de circulação no subsolo relativamente mais curtos do que as águas minerais naturais pelo que, decorrentes do período de circulação subterrânea à saída das captações podem exibir uma certa variabilidade química sazonal.

A água natural gasocarbónica estudada é resultante de 5 captações, sendo posteriormente tratadas através de duas etapas processuais: a remoção de ferro e a remoção de flúor. [3]

Inicialmente a água é armazenada em tanques, onde é retirado o CO₂ para posterior desferrização. Esta remoção é realizada pela oxidação do catião Fe²⁺ a Fe³⁺, como mostra a equação 1.



No final da oxidação o Fe³⁺ forma um precipitado insolúvel, formando flóculos. Estes são separados da água mineral através de um filtro de areia e de seguida é realizada a remoção de flúor através de uma adsorção selectiva com um filtro de alumina activada. Por fim, a

água é enviada para um tanque de refrigeração para posterior adição do CO₂ retirado anteriormente. [3]

2.2 Embalagens de polietileno tereftalato

O polietileno tereftalato, ou PET, é um polímero termoplástico industrialmente produzido por duas vias [4]:

- Esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG);
- Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com o etileno glicol.

Atualmente a esterificação direta, figura 2, é o processo mais utilizado devido ao desenvolvimento de um método de purificação do monómero TPA e por ser uma reação autocatalítica, ou seja, dispensa a adição de catalisadores, ao contrário do que acontece na transesterificação.

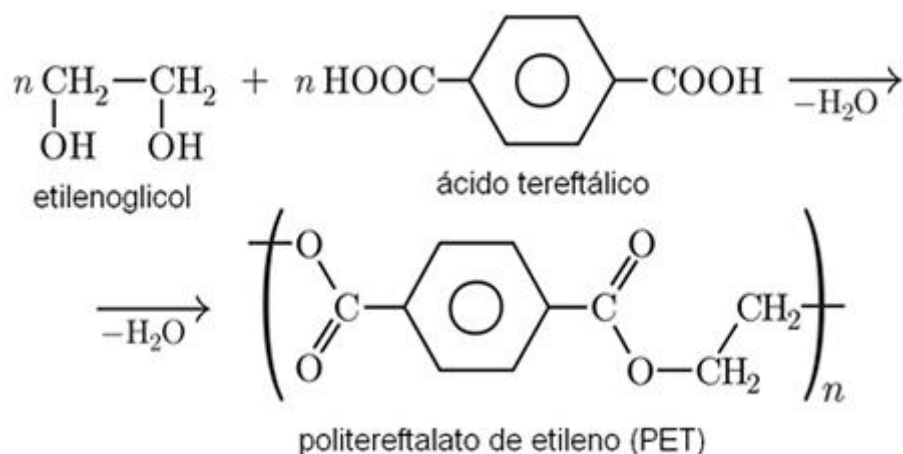


Figura 2- Síntese do PET por esterificação direta. [5]

A resina PET é usada principalmente em embalagens rígidas e é caracterizada por possuir uma viscosidade intrínseca (VI) maior do que a do PET para aplicações de filmes e fibras. A viscosidade intrínseca é diretamente proporcional à massa molecular.

O primeiro passo da síntese do PET é a polimerização da fase líquida sob alto vácuo, que ocorre num intervalo de temperaturas entre 257 °C e 285 °C onde origina PET no estado amorfo com uma IV entre 0,5 e 0,6 dL/g [6]. Na segunda fase, ocorre a polimerização do estado sólido, a aproximadamente 250 °C, utilizando uma pós-condensação, onde o PET amorfo anteriormente produzido é cristalizado. Assim no final da polimerização o PET contém uma IV de cerca de 1,00 dL/g. (figura 3).

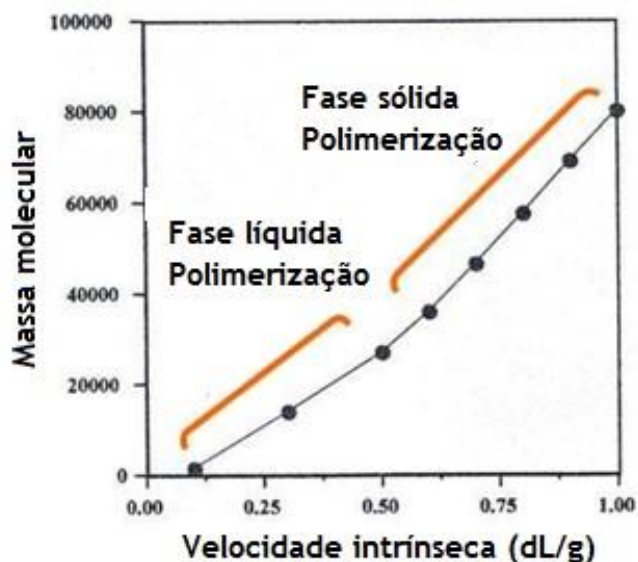


Figura 3- Velocidades intrínsecas da síntese do PET. (Adaptado de [6])

O aumento do peso molecular na fase sólida permite minimizar os níveis de acetaldeído, uma vez que este é um subproduto indesejável na degradação do PET, assim como baixas impurezas.

2.2.1 Aplicações e Propriedades do PET

Este polímero é dos mais importantes termoplásticos de engenharia, podendo ser empregue na fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens como refrigerantes, águas, óleos e produtos de limpeza, além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrudados. Para além das diversas aplicações, apresenta inúmeras vantagens, tais como [7]:

- Alta estabilidade térmica e hidrolítica;
- Elevada resistência química;
- Propriedades mecânicas atrativas;
- Baixa densidade;
- Barreira à perda de gases, nomeadamente ao CO₂;
- Baixo custo de produção;
- Alta resistência ao impacto;
- Reciclável.

Inicialmente, as bebidas carbonatadas eram acondicionadas em embalagens de vidro e metálicas. No entanto, atualmente a maior parte é acondicionada em embalagens de plástico-PET, devido ao elevado consumo destas bebidas, pois contém características organolépticas particulares.

2.2.2 Estrutura e Morfologia

A morfologia dos polímeros envolve o arranjo, o formato e o tamanho do cristal no polímero sólido e influencia diretamente as propriedades do produto acabado. Os polímeros podem ser [6]:

- Amorfos: sem capacidade de cristalizar, sendo amorfos em qualquer condição ou história térmica.
- Cristalinos: polímeros formados por regiões amorfas e cristalinas.

O modelo de micela franjada (figura 4) apresenta as regiões amorfas caracterizadas pela completa desordem de macromoléculas e as regiões cristalinas, que são cadeias poliméricas rearranjadas de forma ordenada. Estas cadeias formam um empacotamento regular denominado por cristalino. A forma como essas regiões ficam distribuídas no polímero depende unicamente da temperatura, tempo e tensões a que o PET é submetido durante o seu processamento. [6]

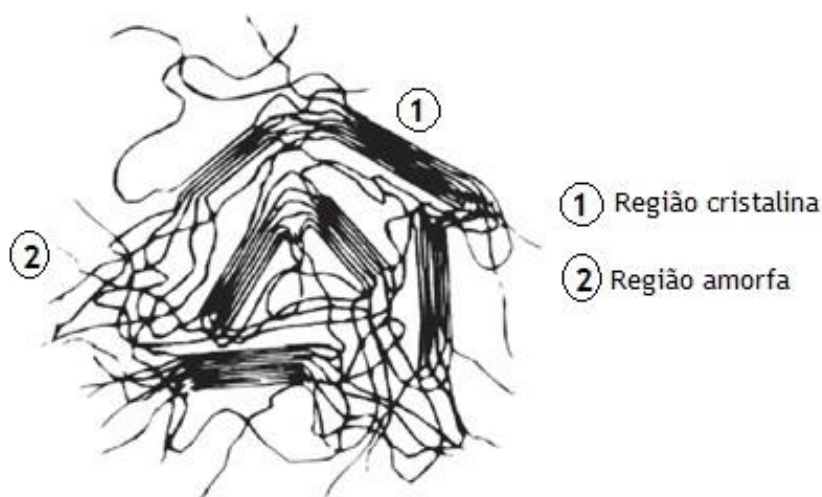


Figura 4- Esquema do modelo morfológico "Micela Franjada". [7]

O processo de obtenção das garrafas PET utiliza condições de temperatura e tensão que proporcionam o alinhamento das cadeias moleculares, resultando na cristalização biorientada (nos sentidos longitudinal e radial da garrafa) induzida por tensão. Devido ao tamanho reduzido das microestruturas cristalinas formadas, a cristalização biorientada também permite manter a propriedade de transparência, tal como na resina amorfa, enquanto a cristalização térmica esferulítica, mesmo em proporções muito pequenas, é acompanhada de aumento acentuado na opacificação do material.

O PET completamente amorfo (figura 5) ou com baixo grau de cristalização é obtido após um rápido arrefecimento do polímero fundido. Este é caracterizado por ser um sólido transparente com baixas propriedades físicas (baixa barreira a gases) e mecânicas (baixa

resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade). Desta forma, a resina PET no estado amorfo tem pouca importância comercial. [6]

Normalmente deseja-se que as fibras tenham maior cristalinidade, aumentando a resistência à deformação. Por outro lado, a baixa cristalinidade é normalmente desejada para filmes e embalagens, devido ao aumento da transparência e da flexibilidade.

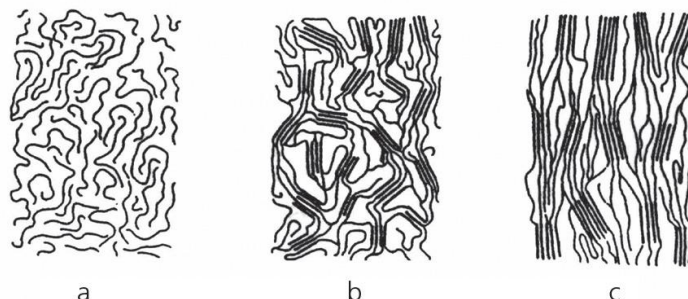


Figura 5- Pré-formas de PET amorfa, parcialmente cristalina e cristalina, respectivamente.[6]

A resina PET cristaliza somente em condições de temperatura entre 85 °C e 250 °C. A cristalização, no entanto, é muito lenta perto dos limites dessa região e mais rápida entre 150 °C e 200 °C, mas ainda lenta o suficiente para permitir que um arrefecimento rápido, logo após a injeção, o polímero mantenha características desordenadas (amorfas) e o estado amorfo “congelado”, como é o caso das pré-formas. [7]

A cristalização térmica é realizada por arrefecimento lento do PET fundido ou por aquecimento acima da T_g (69 °C-79 °C) formando cristais de estrutura esferulítica. [8] A cristalização esferulítica resulta num sólido branco, opaco, frágil, com maior resistência térmica e mecânica do que o PET amorfo. Este fenômeno ocorre, pois as moléculas adquirem mobilidade suficiente para se rearranjarem numa estrutura cristalina, impossibilitando a obtenção da forma final desejada a partir do sopro das pré-formas. Devido ao maior empacotamento das moléculas, a cristalização aumenta a densidade e reduz o volume do sólido obtido. [6] [8]

A morfologia do PET dependendo do seu comportamento, altera algumas propriedades. O PET amorfo apresenta uma menor resistência mecânica e térmica, alta ductilidade, menor rigidez e alta permeabilidade aos gases. O PET cristalizado termicamente (não orientado/opaco) apresenta maior resistência mecânica e térmica, baixa ductilidade e baixa permeabilidade aos gases. Quanto ao PET biorientado (transparente) este apresenta alta resistência mecânica, alta resistência ao impacto, maior rigidez e baixa permeabilidade aos gases. [6]

2.2.3 Produção de PET

A Logoplaste, fornecedora das pré-formas utilizadas pela Unicer, é um grupo industrial de produção de embalagens de plástico rígido para as maiores empresas do mundo na secção dos alimentos bebidas, cuidados pessoais, domésticos, no sector de petróleo e lubrificantes. As tecnologias de moldação por injeção, estiragem-sopro e extrusão-sopro são as mais usadas para a produção de embalagens de toda a variedade de segmentos do mercado.

O processamento de termoplásticos normalmente envolve processos de aquecimento do material para posterior conformação mecânica. A produção de garrafas PET ocorre em duas fases [6], [9]:

- Moldagem por injeção: injeção da pré-forma de molde de PET pelo amolecimento do material a 350 °C em moldes adequados com características específicas (forma e espessura) dependendo do tipo de garrafa final. Injeção a alta pressão para o interior do molde onde endurece ficando com a forma desejada.
- Moldagem por sopro: O corpo da pré-forma é soprado a uma temperatura entre 100 °C e 110 °C de forma controlada com a ajuda de uma haste de estiramento que penetra o gargalo. Assim, a pré-forma é estirada e as moléculas são orientadas nas direções radial e axial, isto é, biorientada, até que encoste na cavidade do molde de sopro e adquira a sua forma final.

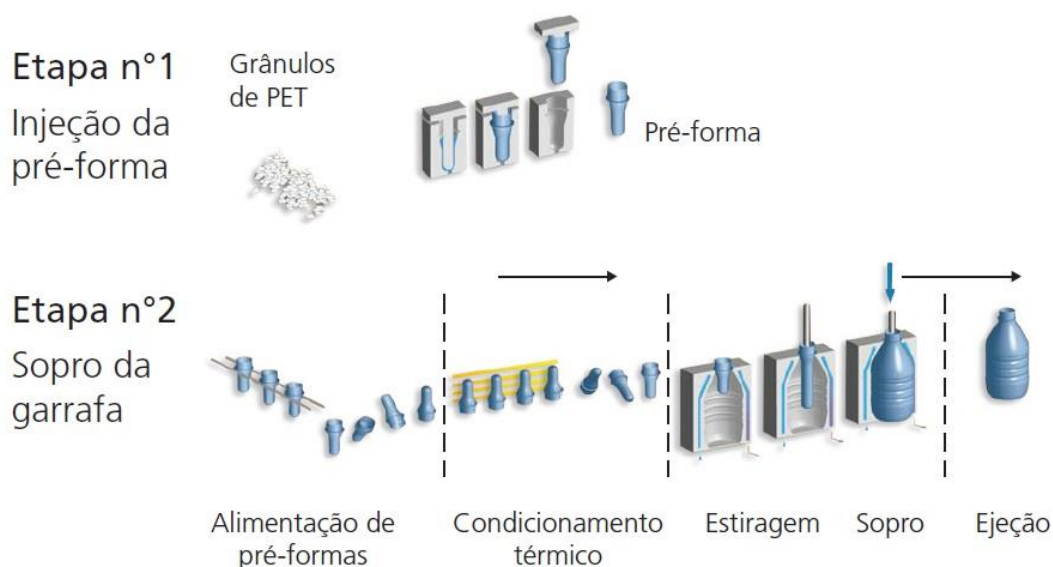


Figura 6- Etapas de produção de PET. [10]

Esta tecnologia apresenta algumas vantagens, tais como a alta resistência ao impacto, a injeção do gargalo e do corpo da pré-forma ao mesmo tempo, uma melhor barreira à perda de CO₂, uma maior segurança no manuseamento das garrafas, entre outras.

Começando pelo sector da água mineral e refrigerantes, a garrafa de PET foi depois alargada aos sumos, vinho, leite e licores. Recentemente entrou no mercado das cervejas, com novas

garrafas revestidas de forma a aumentar as propriedades de barreira contra o oxigénio e dióxido de carbono.

2.2.4 Perda de CO₂ em embalagens PET

Como já foi mencionado as embalagens PET são fundamentais para o acondicionamento da concentração de CO₂ da bebida, sendo que este é um fator importante a considerar no controlo de qualidade do produto. Desta forma, a diminuição da concentração de CO₂ pode ocorrer através dos seguintes fenómenos [12]:

- Perdas através da cápsula das garrafas;
- Absorção do CO₂ nas paredes da garrafa, levando à perda da carbonatação;

Estes fatores, uma vez que influenciam significativamente o produto da embalagem tem como consequência a limitação do tempo de vida da embalagem. Esta dissertação estuda a permeação global de embalagens plásticas ao CO₂, calculando as suas perdas, através do conjunto- paredes da embalagem e da cápsula, assim como a comparação dos métodos utilizados para a determinação da concentração de CO₂.

2.3 Permeabilidade

A permeação consiste no processo do transporte de massa em que as moléculas são transferidas através do polímero a partir do meio exterior para o interior, ou vice-versa, por meios de processos difusivos. O processo de permeação de gases e vapores através de espaços intermoleculares de filmes plásticos ocorre em três etapas (figura 7) [13]:

1. Sorção do permeante no polímero;
2. Difusão do permeante através do polímero devido à acção de um gradiente de concentração;
3. Dessorção do permeante

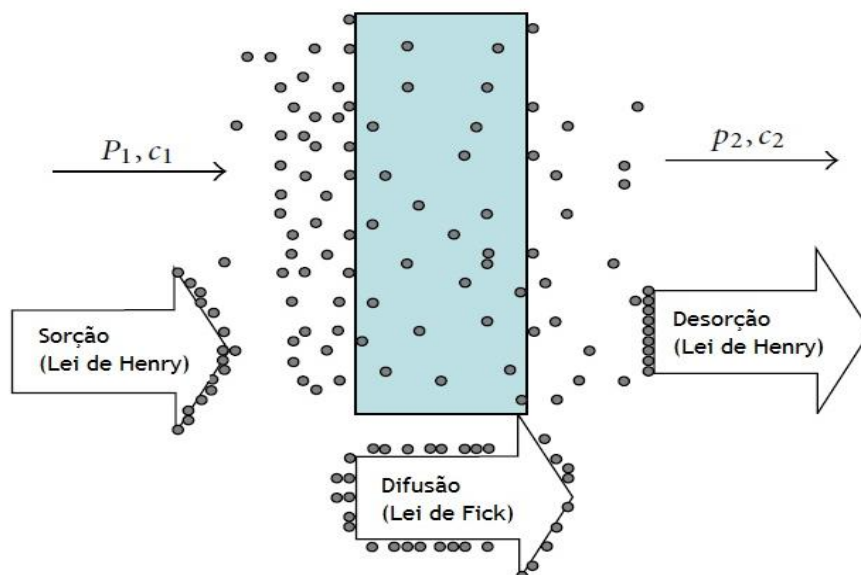


Figura 7- Mecanismo da permeação de um gás ou vapor através de um filme. (Adotado de [13])

O mecanismo de permeação de um gás através de um polímero pode ser descrito de uma maneira muito simples, como na figura 7, com um filme homogêneo de espessura l e p como a pressão do permeante (com $p_1 > p_2$) e C como a diferença das concentrações do permeante através da película (com $c_1 > c_2$).

A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros, criando espaços vazios. Esta etapa depende do tamanho, forma e polaridade da molécula penetrante. As moléculas de gás são incapazes de permear através de polímeros cristalinos pois estas são sorvidas no material. [14]

A primeira e a terceira etapa do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de *Van der Waals* entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver.

A permeação de um gás através de um polímero é descrita pelo modelo de sorção-difusão, produto das equações de Henry e Fick que relacionam a taxa de permeação com a área e espessura da película [15] [16].

$$q = S \times C \quad (\text{Equação 2})$$

$$J = -D \frac{dq}{dx} \quad (\text{Equação 3})$$

Rearranjado as Equações 2 e 3, obtém-se [16] [17]:

$$J = -D \cdot S \frac{dc}{dx} \quad (\text{Equação 4})$$

$$J = -D \cdot S \frac{dc}{dx} \quad (\text{Equação 5})$$

onde J é o fluxo de difusão, D o coeficiente de difusão, S a constante de Henry, q a concentração adsorvida pela membrana e c a concentração na fase gasosa.

Quando o mecanismo da difusão está no seu estado estacionário, o equilíbrio da concentração dos gases na superfície e a pressão parcial de gás obedecem à lei de Henry. Caso o permeado seja um gás é mais conveniente usar a pressão de vapor, assim rearranjado a equação 5 obtém-se [17]:

$$J = -D \left(\frac{S \cdot \Delta p}{l} \right) \quad (\text{Equação 6})$$

O produto DS refere-se ao coeficiente de solubilidade. Se S for independente da concentração, isto demonstra uma relação linear entre a concentração e a distância através do polímero e o coeficiente de permeabilidade P é definido como [17]:

$$P = -\frac{(J \cdot l)}{\Delta p} = D \cdot S \quad (\text{Equação 7})$$

onde S é o coeficiente de solubilidade, Δp a diferença pressão em todo o filme e l a espessura do filme.

2.3.1 Propriedade de Barreira

A barreira numa embalagem é a capacidade de esta resistir à sorção, à libertação de gases, à permeabilidade e à passagem de luz. As barreiras são utilizadas pois tem como função, principalmente nas bebidas carbonatadas, de impedir a libertação de CO₂ através das embalagens, preservando a qualidade da bebida.

Existem dois tipos de barreiras, a ativa que consiste na inactivação do oxigénio e a barreira passiva que diminui a permeabilidade de gases pela parede lateral do recipiente, apresentando assim um tempo de vida útil ilimitado. Esta última vai ser abordada e estudada nesta dissertação.

As barreiras podem ser alcançadas de diferentes modos: através de estruturas monocamadas (*blends*), de estruturas multicamada, de revestimentos (*coatings*) ou até mesmo, através de copolímeros. [18] As barreiras das embalagens em estudo são conseguidas através de estruturas multicamada, onde é ainda utilizada uma resina, o Nylon MXD6.

2.3.2 Multicamada- Nylon MXD6

Existem inúmeras tecnologias associadas à produção de barreiras para garrafas PET, no entanto, a tecnologia de multicamada atualmente é a mais utilizada e apresenta várias vantagens, como [19]:

- Adaptação do equipamento da monocamada em multicamada;
- Flexibilidade em incorporar uma grande variedade de barreiras;
- Baixos custos garrafa/unidade;
- Menores custos associados.

A resina da barreira é um dos componentes mais críticos em embalagens e normalmente é incorporada na fase do molde. O Nylon MXD6 é uma resina cristalina produzida através da polimerização da meta- xililenodiamina (MXDA) com o ácido adípico, como mostra a figura 8.

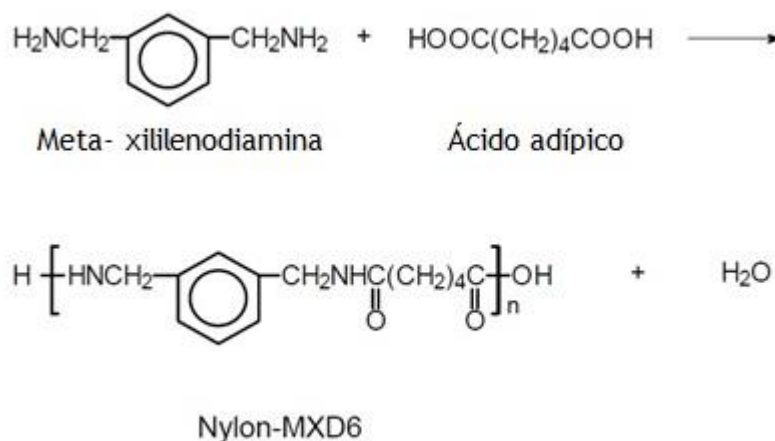


Figura 8- Formação da resina Nylon MXD6 [20]

Devido à sua estrutura cristalina e composição química, esta resina apresenta excelentes propriedades de barreira. Além disso, apresenta benefícios durante o processo de fabricação [20]:

- Temperatura de transição vítrea elevada;
- Grande adesão;
- Reologia similar à do PET;
- Elevado tempo de cristalização;
- Elevada reciclagem.

O Nylon MXD6 é aplicado em diversos materiais para embalagem, em compostos de moldagem ou em monofilamentos. Uma das propriedades do Nylon MXD6 é a sua elevada propriedade de barreira contra o oxigénio e dióxido de carbono, comparando com os copolímeros de etileno -

álcool vinílico (EVOH), acrilonitrilo (PAN) e Policloreto de vinilideno (PVDC). Devido à sua elevada estabilidade térmica e ao seu fácil processamento, o *Nylon MXD6*, pode ser facilmente aplicado em co-injeção em conjunto com outros polímeros como por exemplo, o PET, na produção de recipientes multicamadas para a indústria de embalagens. [18]

2.4 Métodos de determinação CO₂ em bebidas

Os métodos mais comuns para a medição de CO₂ são os de pressão/temperatura, que medem a pressão total da fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida e determinam o valor de CO₂ em relação a esse valor, como é o caso do método de Zahm Nagel. Caso exista na bebida outro gás, este é reduzido por "*snifiting*", ou seja, o gás do espaço vazio dentro da embalagem (head space) é libertado antes das medições da concentração de CO₂. No entanto, esta etapa aumenta a incerteza de medição, porque uma quantidade indefinida de CO₂ também é perdida. Outro método baseado na medição de temperatura/pressão utiliza a expansão singular através de uma câmara de medição para reduzir a interferência de outros gases dissolvidos, mas devido à existência de apenas uma expansão não elimina o erro de medição a que está associado. [21]

Através da condutividade térmica também é possível determinar a concentração de CO₂ em bebidas. O método é usualmente conhecido como TC (condutividade térmica) e o valor dos gases conseguem ser medidos sem a interferência de outros gases dissolvidos. Este método utiliza a combinação do sensor da membrana de difusão de gás e de um detector de condutividade térmica, e uma vez que cada gás tem uma condutividade térmica associada é então determinado a concentração de CO₂. [22] [23]

Os métodos de membrana também são utilizadas na determinação da concentração de CO₂, estes utilizam sensores de gases selectivos para eliminar interferências. No entanto, consomem CO₂ requerendo um fluxo constante da amostra durante a medição. [22]

Nesta dissertação serão estudados os métodos de determinação de CO₂ utilizando a titulação ácido-base e o método de expansão múltipla pelo equipamento *CarboQC*.

2.4.1 Determinação do CO₂ Livre- Titulação Ácido-Base

O gás carbónico livre, ocorre na água sob a forma de um gás dissolvido com as propriedades de um ácido; o ácido carbónico, muito instável. O teor de gás carbónico está relacionado com o pH e a alcalinidade da água. [24]

A determinação de CO₂ livre em bebidas gasocarbónicas pode ser realizada através de uma titulação ácido-base, como mostra a figura 9.



Figura 9- Equipamento da titulação ácido-base.

O CO₂ foi determinado através de uma titulação ácido base e como demonstra a figura 9, o sistema adotado consiste num titulador automático, que incorpora um termómetro (3), um eléctrodo de pH (2) e um doseador de ácido (4). Após a titulação, o potenciómetro indica o ponto de viragem, assinalando assim o fim da análise.

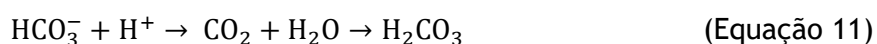
Em solução, o CO₂ reage com a água formando o ácido carbónico (equação 8).



Para determinar a concentração de CO₂ é necessário inicialmente converter o ácido carbónico a ião carbonato através da adição de uma base forte (equação 9), neste caso o hidróxido de sódio.



Posteriormente, a amostra é titulada com um ácido forte, o ácido clorídrico, para a neutralização de algum excesso de iões hidróxidos presentes na amostra, convertendo os iões carbonatos para bicarbonato, até o potenciómetro indicar o ponto de viragem.



Por fim, a quantidade de CO₂ livre (g/L) é calculada pela seguinte equação: [25]

$$CO_2\text{livre} = \frac{(10-V)}{m} MM_{CO_2} \cdot C_{\text{titulante}} \quad (\text{Equação 12})$$

onde v é o volume do titulante, $C_{\text{titulante}}$ a concentração do titulante, m a toma da amostra e MM_{CO_2} a massa molécula do dióxido de carbono.

Este método tem como vantagem, não ser baseado em metodologias convencionais, como é o caso da medição de temperatura/pressão. No entanto, é um método invasivo e prolongado, ocorrendo algumas perdas de CO₂ devido ao tratamento da amostra e o não isolamento do equipamento.

2.4.2 Método da expansão múltipla de volume

Para além da titulação ácido base, foi determinado o CO₂ através do equipamento *CarboQC* (figura 10), onde é utilizado o método da expansão múltipla de volume (MVE).



Figura 10- Equipamento CarboQC.

O *CarboQC* determina a quantidade de dióxido de carbono dissolvido em bebidas, neste caso em águas gasocarbónicas. O CO₂ pode ser encontrado no espaço vazio dentro da embalagem (*headspace*) assim como no líquido da garrafa sendo então necessário existir um equilíbrio para os resultados serem reprodutíveis e bem definidos. Assim, para obter o equilíbrio é

necessário agitar suavemente a garrafa 15 vezes na horizontal, para assegurar que a transferência do CO₂ entre o líquido e o *headspace* da garrafa é nulo. [22]

Este equipamento implementa o método da expansão de volume múltipla (MVE) e segue quatro passos. Inicialmente é colocada a amostra na base do equipamento fechando o escudo de protecção e posteriormente aplicada pressão. De seguida, é inserido o tudo da amostra (1) e o líquido da amostra é enviada para a câmara de medição (6), com a ajuda do gás de arraste, o azoto (2). Depois de a câmara fechar, o líquido que esta contém é expandido pelo aumento do volume através de um pistão e assim o equilíbrio é gerado medindo a pressão e a temperatura. Por fim, a câmara de medição de volume é novamente expandida, o equilíbrio, gerado e a pressão e temperatura são medidas por sua vez.

Quando a amostra é expandida na câmara de medição, uma fase líquida e uma fase gasosa são formadas a partir da fase líquida da amostra inicial, onde todos os gases estão dissolvidos. Devido às diferentes solubilidades dos gases na amostra, a proporção das pressões parciais dos gases na fase gasosa diferem substancialmente da proporção das pressões de saturação dos gases dissolvidos inicialmente. Quanto menor a solubilidade de um gás num líquido, com o aumento do volume, menor é a pressão parcial do gás dissolvido no líquido.

Como mostra a figura 11, este método realiza a medição da pressão e temperatura a duas expansões diferentes. Se existir CO₂ e alguma percentagem de ar dissolvida na bebida, a segunda medição consegue eliminar as interferências existentes, como se pode verificar na curva vermelha (figura 11). A diferença entre os resultados de equilíbrio da pressão e da temperatura, na primeira e na segunda expansão de volume da câmara (10 % e 30 % respetivamente) são usadas para determinar a quantidade de ar dissolvida para posteriormente calcular e compensar o montante de ar dissolvido. [22]

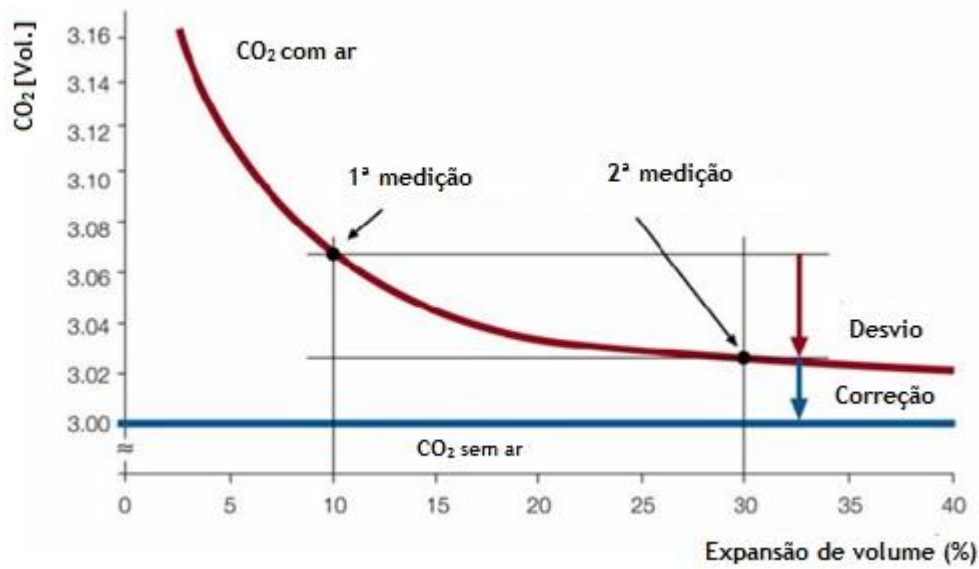


Figura 11-Compensação do ar dissolvido. (Adatado de [22])

Quando o equilíbrio é gerado através das duas expansões na câmara de medição, a temperatura e a pressão são medidas. Com estes valores obtidos é possível formular o seguinte sistema de equações que permite efetuar o cálculo da concentração de CO₂.

$$V_l \times C_{CO_2,0} = V_l \times C_{CO_2,1} + \frac{V_{g,1} \times X_{CO_2,1} \times P_1}{R \times T} \quad (\text{Equação 13})$$

$$V_l \times C_{CO_2,1} = V_l \times C_{CO_2,2} + \frac{V_{g,2} \times X_{CO_2,2} \times P_2}{R \times T} \quad (\text{Equação 14})$$

$$V_l \times C_{ar,0} = V_l \times C_{ar,1} + \frac{V_{g,1} \times X_{ar,1} \times P_1}{R \times T} \quad (\text{Equação 15})$$

$$V_l \times C_{ar,1} = V_l \times C_{ar,2} + \frac{V_{g,2} \times X_{ar,2} \times P_2}{R \times T} \quad (\text{Equação 16})$$

$$P_1 \times X_{CO_2,1} = S_{CO_2} \times C_{CO_2,1} \quad (\text{Equação 17})$$

$$P_2 \times X_{CO_2,1} = S_{CO_2} \times C_{CO_2,2} \quad (\text{Equação 18})$$

$$P_1(1 - X_{CO_2,1}) = S_{ar} \times C_{ar,1} \quad (\text{Equação 19})$$

$$P_2(1 - X_{CO_2,2}) = S_{ar} \times C_{ar,1} \quad (\text{Equação 20})$$

onde:

V_l - volume da fase líquida inicial;

$V_{l,1}$ e $V_{l,2}$ - volume da fase líquida após a primeira e a segunda expansão;

$C_{CO_2,0}$, $C_{CO_2,1}$, $C_{CO_2,2}$ - concentração de CO₂ inicial, após a primeira e a segunda expansão;

$V_{g,1}$, $V_{g,2}$ - volume da fase gasosa após a primeira e a segunda expansão;

$X_{CO_2,1}$, $X_{CO_2,2}$ - fração molar do CO₂ na primeira e segunda expansão;

P_1 , P_2 - pressão na primeira e segunda expansão;

$X_{ar,1}$, $X_{ar,2}$ - fração molar do ar na primeira e segunda expansão;

$C_{ar,1}$, $C_{ar,2}$ - concentração do ar após a primeira e a segunda expansão;

R - constante dos gases ideais;

T - temperatura;

S_{CO_2} - solubilidade do CO₂;

S_{ar} - solubilidade do ar.

O MVE ao contrário da titulação não é um método muito invasivo para a amostra, permite a leitura do valor de CO₂ num espaço curto de tempo e minimiza os erros, visto que a amostra não abrange qualquer manuseamento por parte do analista.

3 Resultados e Discussão

O objetivo deste projeto consistiu na simulação da perda de CO₂ de águas gasocarbônicas acondicionadas em embalagens de PET, durante um período de tempo de dois meses após o seu enchimento.

Numa primeira fase, realizou-se dois ensaios em que as águas em estudo continham concentrações de CO₂ distintas, a água gasocarbônica A com 3,9 g·L⁻¹ e a água gasocarbônica B com 3,6 g·L⁻¹. Os ensaios foram efetuados a três temperaturas, 25 °C, 30 °C e 37 °C e as amostras analisadas no tempo zero, uma/duas/três semanas e um/dois meses. Numa segunda fase e uma vez que se obteve os resultados da concentração através de dois métodos, foi realizada uma comparação dos mesmos.

3.1 Permeação Global

3.1.1 Titulação Ácido-Base

Um dos métodos utilizados durante o estudo do comportamento do CO₂ ao longo do tempo foi a titulação ácido-base. Na tabela A1.1 (Anexo 1) encontram-se os resultados de CO₂ durante o tempo de análise (60 dias) às diferentes temperaturas estudadas.

As embalagens plásticas têm maior porosidade em relação às embalagens de vidro, e por isso, um menor tempo de validade, consequência de uma maior perda de CO₂. O espaço ocupado pelas macromoléculas do polímero é substancialmente elevado, conferindo assim uma baixa densidade. Este fator permite que a difusão dos gases envolventes seja alta, ou seja, apresentem uma alta permeabilidade.

Ao submeter o PET a condições de elevadas temperaturas, a perda de concentração de CO₂ será mais elevada, pois as paredes do filme perdem a sua resistência mecânica ficando mais frágeis, aumentando a pressão interna da embalagem que por sua vez diminui a sua permeabilidade. Nas Figuras 12, 13 e 14 encontra-se as representações gráficas das percentagens de perda da concentração de CO₂ das águas em estudo (A e B) às respectivas temperaturas.

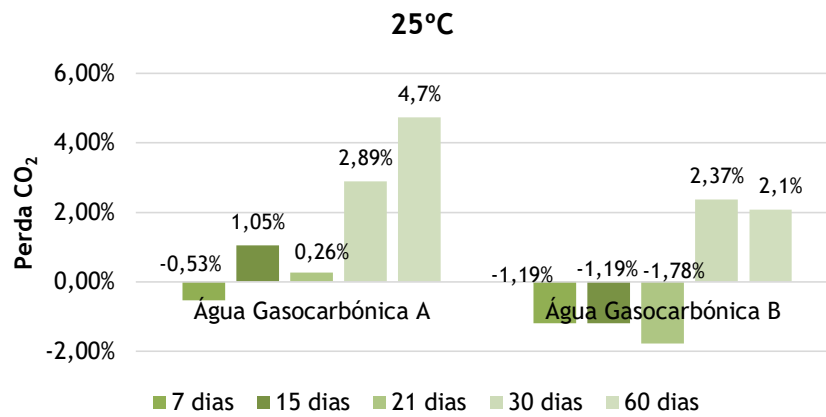


Figura 12- Perdas da concentração de CO₂ a 25 °C

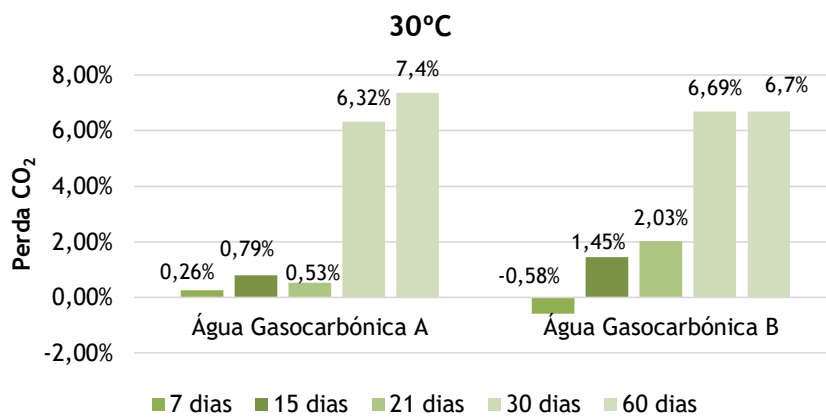


Figura 13- Perdas da concentração de CO₂ a 30 °C

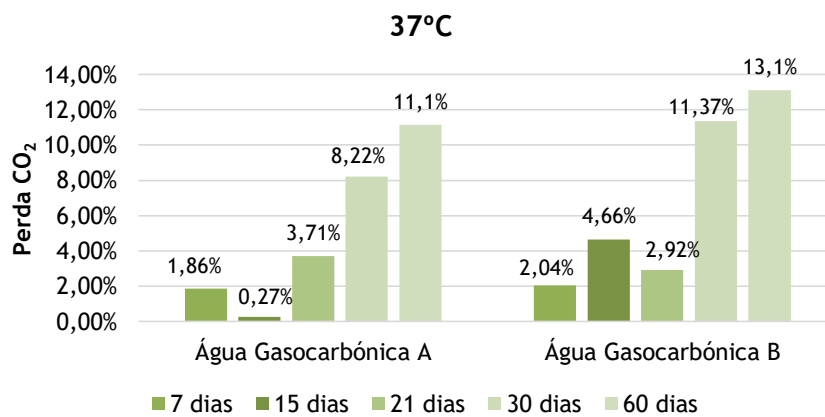


Figura 14- Perdas da concentração de CO₂ a 37 °C

Através da figura 12 verifica-se que na água gasocarbónica A, quando a amostra atinge os 7 dias de estufa a 25 °C a concentração de CO₂ resultante foi superior à inicial (tempo zero). Por outro lado, na água gasocarbónica B este fator repetiu-se desde o tempo 7 dias até ao tempo de 21 dias. Na figura 13, também se verifica algumas oscilações nas medições, mas apenas na água gasocarbónica B. Pela figura 14, observa-se que as medições apesar de serem mais coerentes como o previsto, ainda acontecem alguns desvios, pois o aumento da percentagem de perda na água A só se verifica a partir dos 21 dias e na B a partir dos 30 dias. Estas variações podem ser justificadas devido a erros associados à medição, existindo também outros fatores que influenciam a perda da concentração, como por exemplo, o sistema não ser isolado e o tratamento da amostra durante o tempo de análise ser bastante invasiva e destrutiva.

Relativamente às características das embalagens PET das duas águas estudadas, em termos de gramagem, força de torque da cápsula, resistência à pressão interna, ao impacto, tempo de enchimento e de produção são considerados iguais. A única diferença das duas águas é somente a concentração de CO₂.

Dado que as características técnicas das duas águas são iguais, na teoria, a água gasocarbónica A por apresentar uma maior concentração de CO₂, deveria apresentar uma maior percentagem de perda em comparação à água gasocarbónica B para todas as temperaturas estudadas. No entanto, como a diferença da concentração das duas águas é residual, cerca de 0,3 g/L, pode-se desprezar estes desvios.

Para obter a permeação global, ou seja, a permeação do conjunto das paredes da embalagem e da cápsula é necessário relacionar a concentração do CO₂ com o tempo decorrente do ensaio (Anexo 1), obtendo os resultados da tabela 1.

Tabela 1- Permeações globais obtidas pelo método da titulação ácido-base

	Água Gasocarbónica A	Água Gasocarbónica B
Temperatura (°C)	Permeação global (g/L.dia)	
25	0,0034	0,0019
30	0,0053	0,0046
37	0,0075	0,0078

Através da tabela 1 confirma-se mais uma vez que a uma temperatura mais elevada, neste caso 37 °C, a perda de CO₂ assim como a permeação global (conjunto cápsula/paredes) também é mais elevada em relação às outras temperaturas estudadas. Os valores de permeação global na água gasocarbónica A são todos superiores ao da água gasocarbónica B, exceto a 37 °C. Como já foi referido, a diferença de concentrações não é significativa, por outro lado, existem alguns condicionamentos que podem influenciar a medição, como por

exemplo, os volumes líquidos da garrafa serem desiguais ou a pressão interna de uma das garrafas ser superior, o que pode conduzir a uma redução do *headspace* permitindo assim uma maior perda de concentração de CO₂.

3.1.2 Método de expansão múltipla de volume

Para além da titulação ácido-base foi utilizado o MVE através do equipamento *CarboQC*, permitindo obter os valores de CO₂ através do procedimento anteriormente descrito (tabela A1.2, Anexo 1).

Da mesma forma, os resultados foram convertidos em percentagem de concentração de perda de CO₂, como demonstra as figuras 15, 16 e 17.

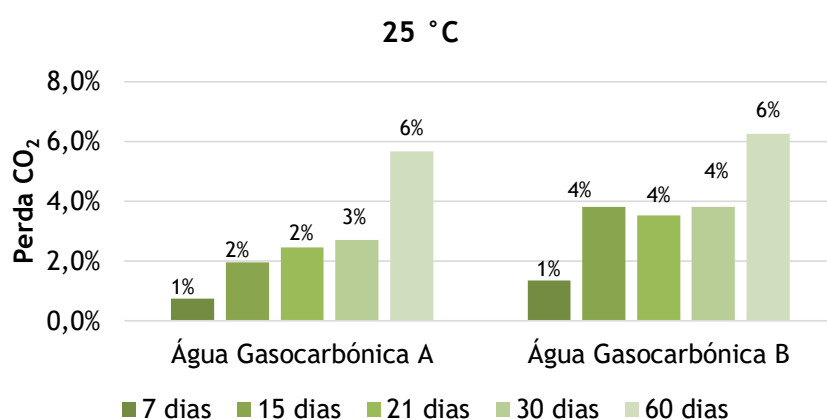


Figura 15- Perdas da concentração de CO₂ a 25 °C

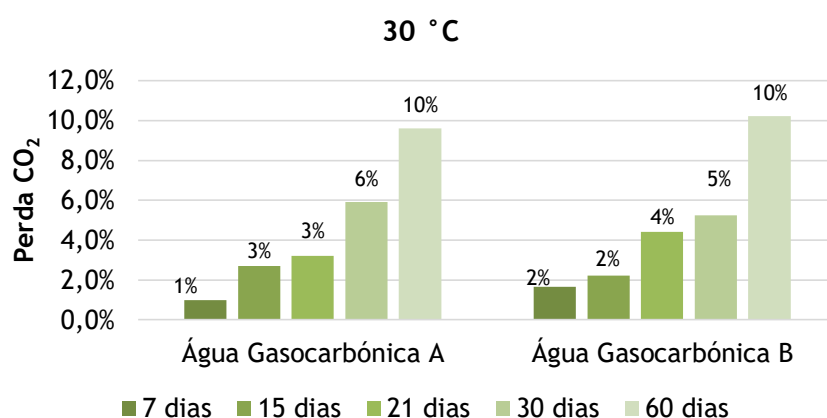


Figura 16- Perdas da concentração de CO₂ a 30 °C

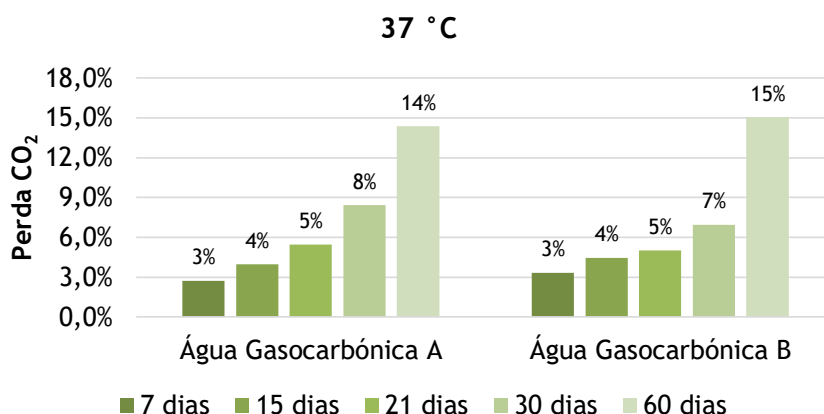


Figura 17- Perdas da concentração de CO₂ a 37 °C

Analisando os resultados apresentados pelas figuras 15 a 17, verifica-se o mesmo comportamento anteriormente mencionado, ou seja, a diminuição da concentração de CO₂ com a temperatura, tornando-se esta mais acentuada com o aumento de temperatura de ensaio.

Em comparação com as figuras 12 a 14 constata-se que se obtém melhores resultados pelo MVE, uma vez que as medições da concentração de CO₂ durante os tempos de ensaio não são superiores à concentração inicial medida, tempo zero. Observa-se ainda que logo após os 7 dias de estufa às três temperaturas estudadas, a concentração de CO₂ tende sempre a aumentar, não apresentando as oscilações refletidas na titulação. Ao fim de 60 dias e pela análise das figuras 15 a 17 verifica-se que a perda de CO₂ é superior em todas as temperaturas na água gasocarbônica B. Estes resultados podem dever-se a alguns fatores, que apesar de influenciar a medição, revelam ser exteriores à medição laboratorial.

Para a obtenção das permeações globais foi de igual forma relacionado a concentração de CO₂ com o tempo de análise, (Anexo 2) como mostra a tabela 2.

Tabela 2- Permeações globais obtidas pelo MVE.

	Água Gasocarbônica A	Água Gasocarbônica B
Temperatura (°C)	Permeação (g/L.dia)	
25	0,0035	0,0037
30	0,0061	0,0041
37	0,0085	0,0095

Pelos valores da tabela 2 comprova-se mais uma vez o fato de que a uma temperatura elevada, maior vai ser a permeação global do CO₂ nas garrafas PET. Verifica-se que em todas as temperaturas os valores de permeação global na água gasocarbônica A são inferiores à

água gasocarbónica B. Em prática, e apesar da diferença das concentrações entre as duas águas ser mínima, este comportamento não deveria de suceder, pois a permeação da água gasocarbónica A, teria de seguir um aumento em relação à água gasocarbónica B.

3.1.3 Aceleração da perda de concentração de CO₂

Para conseguir prever a aceleração da perda de CO₂ e ser possível trabalhar futuramente nestas condições forçadas, é necessário relacionar as permeações de todas as temperaturas estudadas e verificar se é possível encontrar uma igualdade constante entre elas. Na tabela 3 encontra-se a relação das permeações globais da água gasocarbónica A e B, respectivamente.

Tabela 3- Valores das relações das permeações globais

Água gasocarbónica	Relação de permeação	Titulação	MVE
A	p1/p2	64%	55%
	p1/p3	45%	39%
	p2/p3	71%	71%
B	p1/p2	41%	90%
	p1/p3	24%	39%
	p2/p3	59%	43%

Analisando os valores da tabela 3 constata-se que não é possível encontrar uma igualdade constante para a taxa de aceleração quer dos valores referentes à titulação quer do MVE. Desta forma, conclui-se que não é possível acelerar o método da perda de concentração de CO₂. O baixo número de amostras e medições durante o tempo de análise pode justificar o fato de não ser possível comprovar a aceleração pretendida. Por outro lado, esta previsão poderia ser obtida através de um número mais vasto de amostras, assim como um maior número de medições ao longo do tempo.

3.2 Comparação de métodos

Para além do objetivo principal, a comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos anteriormente descritos (capítulo 2.4) é crucial para entender qual o que obtém uma melhor performance a nível de resultados, uma vez que apresentam grandes diferenças em relação ao tempo de análise, a nível de amostragem, entre outros.

3.2.1 Linearidade

A linearidade permite avaliar a capacidade de um método analítico, para uma determinada gama de trabalho, produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito alvo em amostras [26]. A mesma pode ser avaliada através de um modelo

estatístico, de acordo com a norma ISO 8466-1 (Teste de Mandel), através da representação gráfica do conjunto de dados de calibração ou calculada a partir da equação de regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados. De forma a avaliar a performance dos dois métodos estudados foi calculado o coeficiente de variação dos métodos (CV_m), representados na tabela 6, através da equação 21:

$$CV_m = \frac{S_m}{\bar{x}} \quad (\text{Equação 21})$$

onde:

S_m - desvio padrão do método;

$\bar{x}$ - média das concentrações de CO₂

Tabela 4- Avaliação do CV_m das temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	Água gasocarbónica	Titulação	MVE
		CV_m / %	CV_m / %
25	A	40	44
	B	>100	45
30	A	5	15
	B	58	12
37	A	41	11
	B	44	15

Como é possível verificar pelos valores da tabela 4, a 25 °C na água gasocarbónica B não apresenta um valor de CV_m , pois este é superior a 100 %, ou seja, o desvio padrão do método é superior à média dos valores de concentração de CO₂. Desta forma, não é possível comparar os valores a 25 °C da água B sendo então descartados. Relativamente à água gasocarbónica A o MVE apresenta um CV_m superior ao da titulação. A 30 °C e a 37 °C, os valores de CV_m são inferiores no MVE, (< 20 %) o que traduz que este método apresenta uma menor variabilidade e por sua vez uma melhor performance.

O método da titulação contém CV_m bastante elevados, cerca de 40 % a 60 %, o que aumenta as possibilidades de maiores variações do processo, levando a resultados pouco homogêneos.

3.2.2 Precisão intermédia

A precisão intermédia relaciona a precisão avaliada sobre uma mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições a variar, tais como: diferentes analistas, diferentes equipamentos, diferentes tempos de análise, entre outros. Esta medida de precisão é a mais aconselhável de ser usada por um laboratório uma vez que é reconhecida como sendo a mais representativa da variabilidade dos resultados. Dependendo do ensaio e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia, esta pode ser calculada através da equação 22 [26]:

$$Si = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad (\text{Equação 22})$$

onde:

t - total de amostras ensaiadas;

n - total de ensaios efectuados por amostra;

j - número da amostra, $j=1, t$;

k - número da amostra j , $k=1, n$;

y_{jk} - valor do resultado k para a amostra j ;

$\bar{y}_j$ - média aritmética dos resultados da amostra j .

O coeficiente de variação da precisão intermédia pode calcular-se pela seguinte equação:

$$C_{VSi} = \frac{Si}{\bar{y}_j} \quad (\text{Equação 23})$$

Neste estudo, a precisão foi avaliada, nas mesmas condições de análise, no entanto os tempos de análise foram diferentes. Os valores obtidos são apresentados na tabela 5.

Tabela 5- Avaliação da precisão intermédia das amostras e temperaturas estudadas

Temperatura (°C)	Água gasocarbónica	Titulação	MVE
		$C_{VSi} / \%$	$C_{VSi} / \%$
25	A	7	7
	B	6	8
30	A	12	13
	B	12	19

37	A	17	19
	B	20	27

Analisando os valores da tabela 5 verifica-se que foi obtido um coeficiente de variação da precisão intermédia máximo de 19 % para a água gasocarbónica A e de 27 % para a água gasocarbónica B. Tanto na titulação como no MVE os coeficientes de variação são mais baixos a 25 °C e não apresentam diferenças significativas o que permite concluir que ambos os métodos apresentam uma boa precisão intermédia a 25 °C. Por outro lado, é possível afirmar que os métodos não permitem efetuar medições precisas, resultantes de diferentes tomas derivatizadas de dias diferentes, uma vez que os valores de C_{VSi} são dispersos para as três temperaturas estudadas.

Concluindo-se assim, que através dos C_{VSi} os métodos apresentam um comportamento instável em condições de trabalho diferentes.

3.2.3 Teste de Fisher-Snedecor

Quando se pretende avaliar se dois métodos (A e B) têm diferenças significativas entre si, em termos de precisão, pode-se recorrer ao teste F. Este baseia-se no cálculo da razão entre as variâncias dos dois métodos (equação 24): [26]

$$F = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad (\text{Equação 24})$$

Coloca-se a variância mais elevada no numerador, de modo a que a razão entre variâncias seja maior ou igual a um e de seguida, compara-se este valor obtido, $F_{\text{calculado}}$, com o valor tabelado de F (Anexo 3). Na tabela 6 encontram-se os valores de $F_{\text{calculado}}$ para as respetivas diferentes águas gasocarbónicas assim como para as três temperaturas estudadas, com um nível de significância (p) de 0,05.

Tabela 6- Valores do teste F dos ensaios realizados...

	Água Gasocarbónica	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
25°C	A	1,17	5,05
	B	3,16	
30°C	A	1,58	5,05
	B	1,94	
37°C	A	1,99	5,05
	B	1,01	

Uma vez que os valores de $F_{\text{calculado}}$ são todos inferiores aos F_{tabelado} , afirma-se que os dois métodos não apresentam diferenças significativas entre si, relativamente às suas precisões.

3.2.4 Cartas de controlo

As cartas de controlo de médias ou indivíduos permitem representar a variação de um determinado parâmetro selecionado ao longo do tempo. As mesmas partem do princípio que a ocorrência de erros é aleatória, pelo que a distribuição de pontos em torno do valor médio (x_m) segue a Lei de Gauss. A probabilidade de um ponto se situar a mais de 2 desvios padrão (2 s) do valor médio é superior a 5 %, e a mais de 3 desvios padrão (3 s) excede 0,30 %. Para além de existir uma linha central correspondente ao valor médio (x_m) são apresentadas as séries de linhas de referência: [27]

- Linhas de $x_m \pm 2 s$, geralmente designadas como linha superior e inferior de controlo (LSC e LIC), representadas a azul
- Linhas de $x_m \pm 3 s$, geralmente designadas como linha superior e inferior de aviso (LSA e LIA), representadas a laranja;

As cartas de controlo foram realizadas para as três temperaturas, assim como para os dois métodos estudados, como mostra as figura 18 a 29.

Na Figura 18 e 19 apresenta-se a carta de controlo relativa à temperatura de 25 °C da água gasocarbónica A e nas figuras 20 e 21 da água gasocarbónica B para a titulação e o MVE, respetivamente.

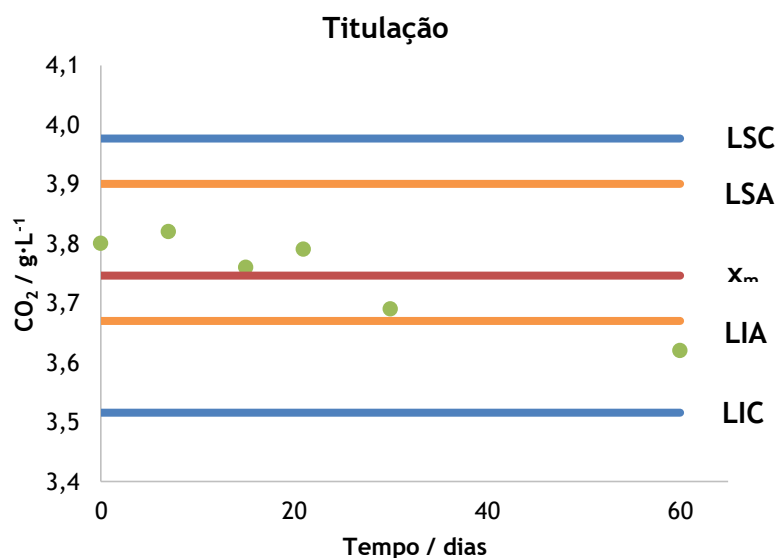


Figura 18- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica A pelos resultados da titulação

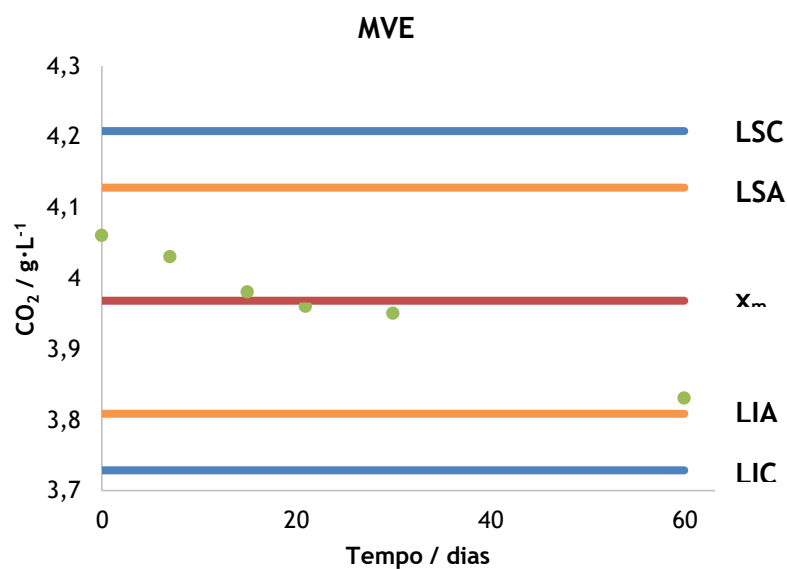


Figura 19- Carta de controle a 25 °C da água gasocarbônica A pelos resultados do MVE

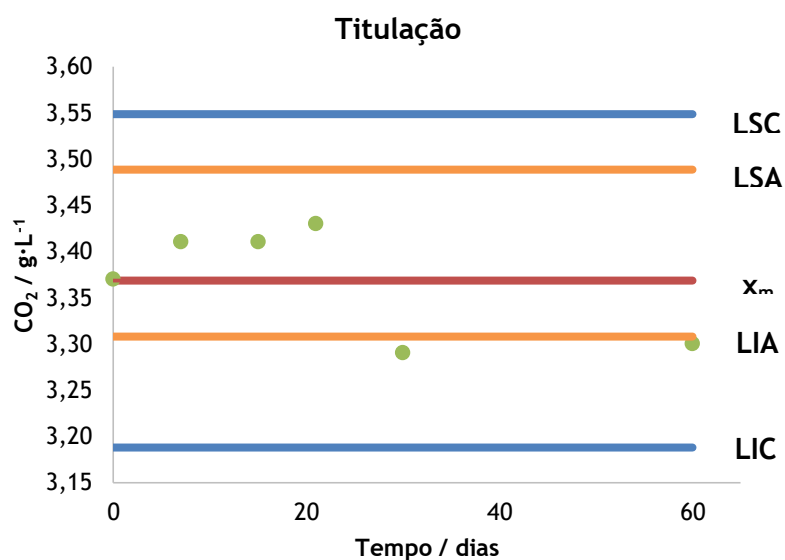


Figura 20- Carta de controle a 25 °C da água gasocarbônica B pelos resultados da titulação

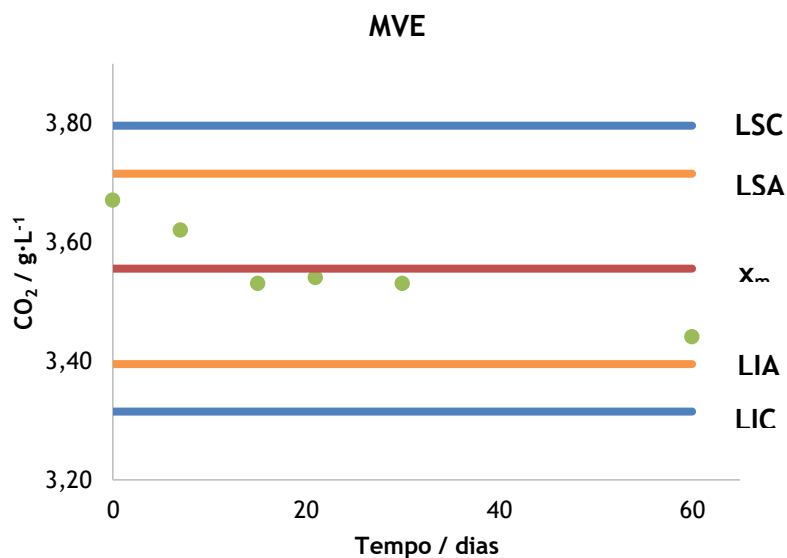


Figura 21- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica B pelos resultados do MVE

Nas Figura 22 e 23 apresenta-se a carta de controlo relativa à temperatura de 30 °C da água gasocarbónica A e nas figuras 24 e 25 da água gasocarbónica B para a titulação e o MVE, respetivamente.

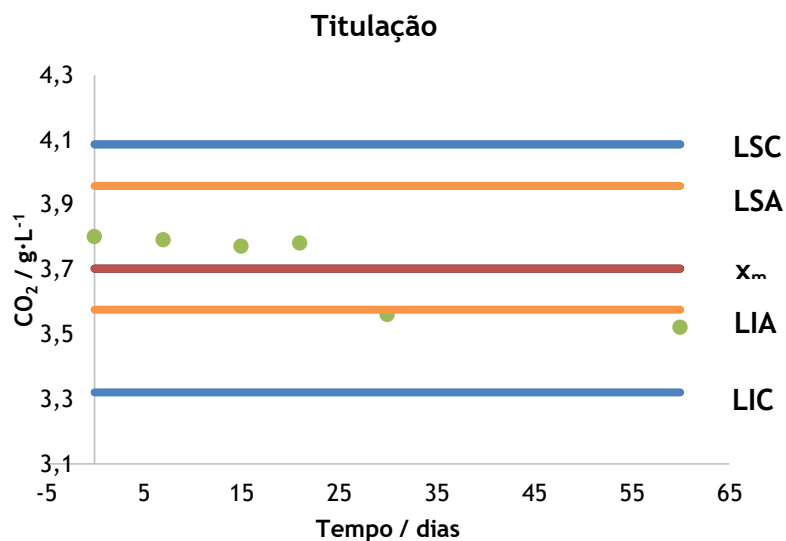


Figura 22- Carta de controlo a 30 °C da água gasocarbónica A pelos resultados da titulação

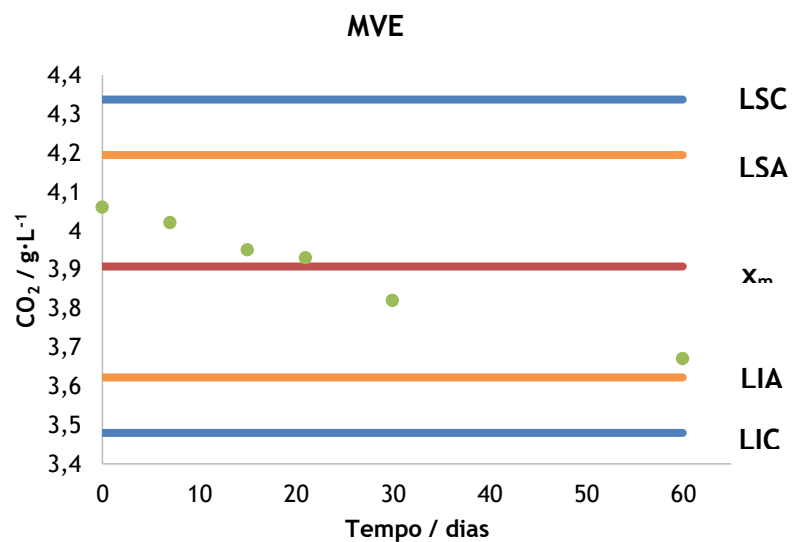


Figura 23- Carta de controle a 30 °C da água gasocarbônica A pelos resultados do MVE

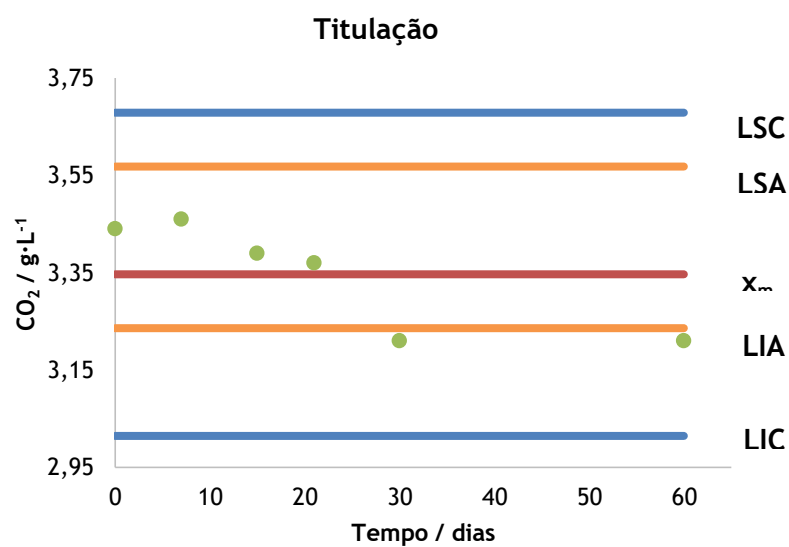


Figura 24- Carta de controle a 25 °C da água gasocarbônica B pelos resultados da titulação

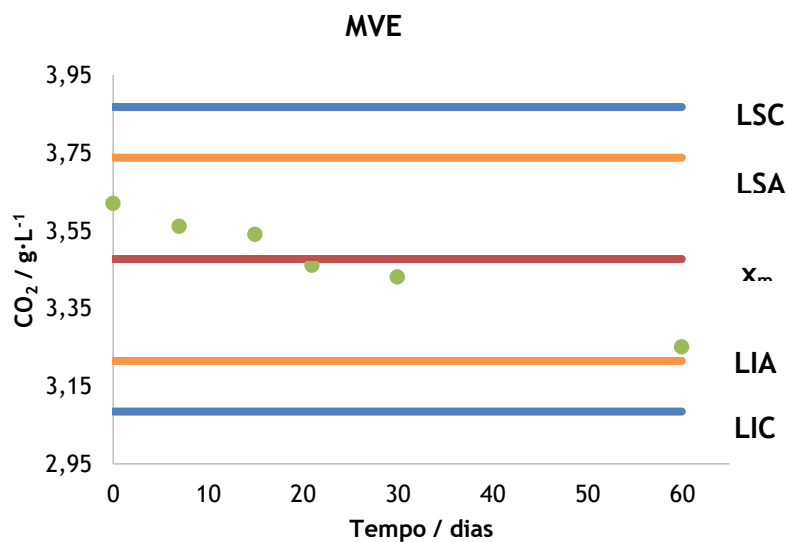


Figura 25- Carta de controlo a 25 °C da água gasocarbónica B pelos resultados do MVE

Nas Figura 26 e 27 apresenta-se a carta de controlo relativa à temperatura de 37 °C da água gasocarbónica A e nas figuras 28 e 29 da água gasocarbónica B para a titulação e o MVE, respetivamente.

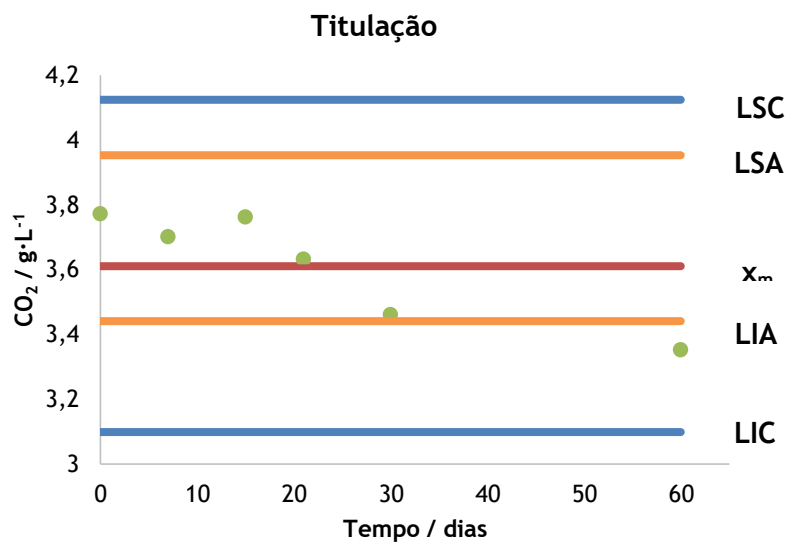


Figura 26- Carta de controlo a 37 °C da água gasocarbónica A pelos resultados da titulação

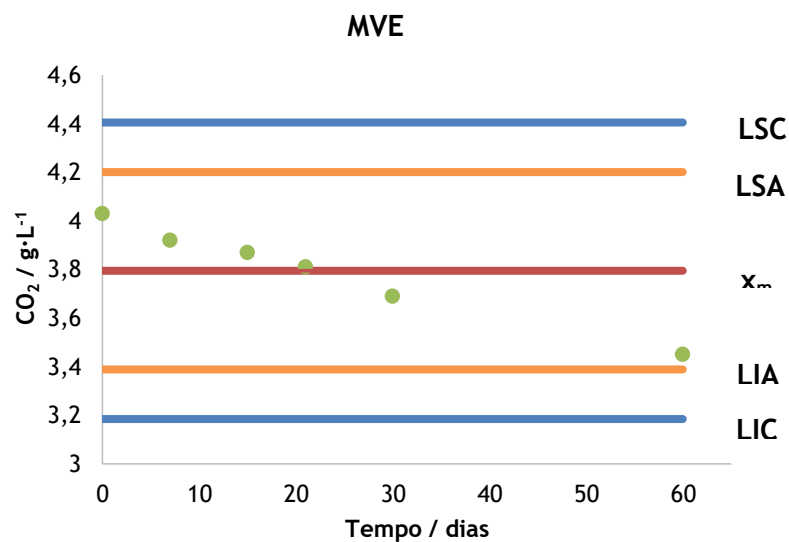


Figura 27- Carta de controle a 37 °C da água gasocarbônica A pelos resultados do MVE

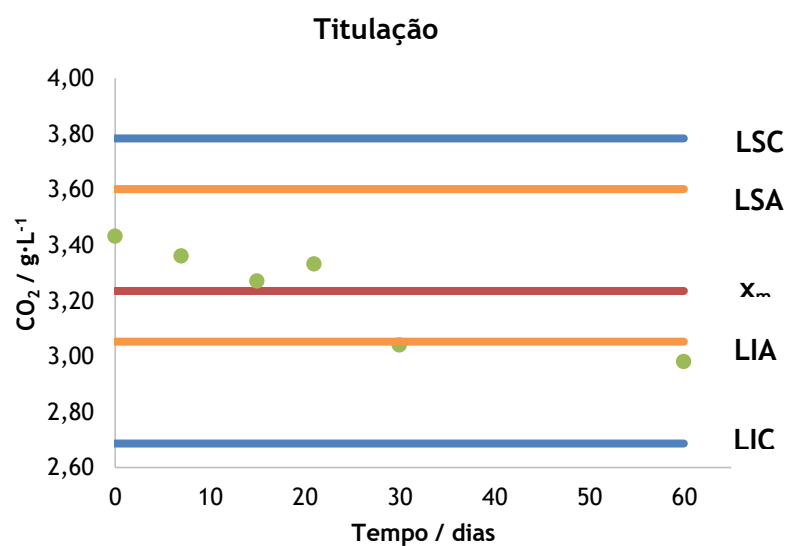


Figura 28- Carta de controle a 37 °C da água gasocarbônica B pelos resultados da titulação

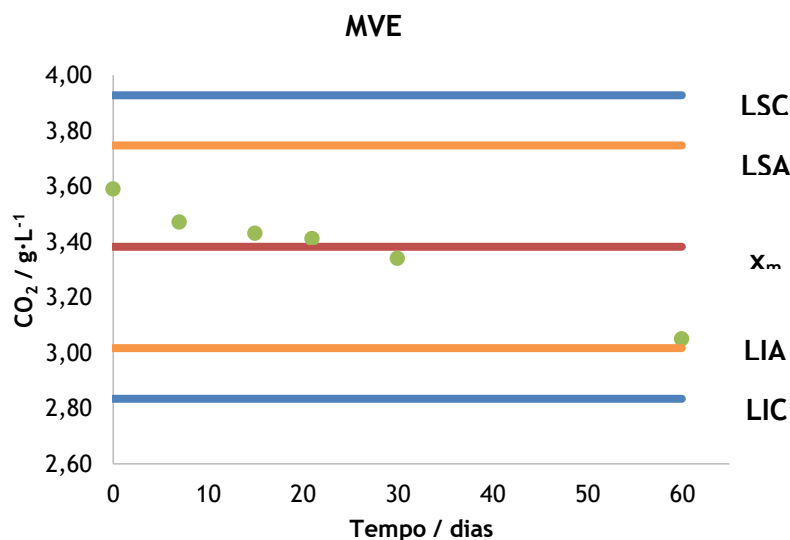


Figura 29- Carta de controlo a 37 °C da água gasocarbónica B pelos resultados do MVE

Através da análise das cartas de controlo apresentadas, observa-se que apenas no método da titulação, alguns valores não permaneceram dentro dos limites de controlo, inclusive dos limites de aviso. A 30 °C na água gasocarbónica B é possível verificar que os últimos dois pontos consecutivos não se mantiveram dentro do limite da linha de aviso. As causas associadas podem estar relacionadas a valores gerados pelo seguimento incorreto de procedimentos, equipamentos descalibrados, perdas de amostra durante a análise, entre outros.

Em relação ao MVE, tanto na água gasocarbónica A e B, constata-se que todos os pontos se encontram dentro das linhas de controlo e aviso, o que permite concluir que apenas este o processo está sob controlo.

4 Conclusões

Neste projeto foram utilizados dois métodos analíticos na determinação da concentração de CO₂ nas águas gasocarbónica A e B, a titulação ácido-base e o método de expansão múltipla de volume.

A concentração de CO₂ em função do tempo diminui sempre, diminuindo mais rapidamente a temperaturas mais elevadas. No entanto, conclui-se que na titulação ácido-base a precisão é menor, pois a variância das replicatas, por sua vez é maior.

Relativamente às permeações globais através das garrafas, seria de esperar que a da água gasocarbónica A fosse superior à da B, uma vez que a concentração de CO₂ inicial é superior. A oscilação dos resultados pode ser justificada através de erros associados à medição ou a erros exteriores (diferenças técnicas da embalagem).

Com a finalidade de conseguir prever a aceleração da perda de CO₂ para futuramente trabalhar em condições forçadas, relacionou-se as permeações de todas as temperaturas. No entanto, não foi possível obter uma correlação clara entre estas duas variáveis.

Na comparação dos resultados dos dois métodos analíticos, conclui-se que em termos de coeficiente de variação, o MVE apresenta valores mais baixos que a titulação, permitindo afirmar que este método tem uma menor variabilidade de resultados e por consequente, um melhor desempenho. Pela precisão intermédia, que relaciona a precisão avaliada sobre uma mesma amostra, mas definindo condições variáveis (diferentes tempos de análise) foi possível concluir que os C_{VSi} para as três temperaturas são dispersos, ou seja, os resultados não apresentam uma boa precisão intermédia. Relativamente às cartas de controlo, apenas o MVE é capaz de controlar o processo, uma vez que nenhum dos valores obtidos se encontra fora quer das linhas de controlo quer das linhas de aviso.

Por fim, através da comparação entre os dois métodos, é possível gerar um ponto de partida para a validação futura do MVE, devido este método apresentar uma melhor performance.

4.1 Objectivos Realizados

O objetivo deste projeto consistiu na simulação da perda de CO₂ de águas gasocarbónicas acondicionadas em embalagens de PET, durante um período de tempo de dois meses. As embalagens PET foram submetidas a diferentes temperaturas, 25 °C, 30 °C e 37 °C e posteriormente a concentração de CO₂ foi determinada através de dois métodos, a titulação ácido-base e o método de expansão múltipla de volume. Por fim, os resultados obtidos foram comparados entre si, de forma a encontrar o método com melhor desempenho.

O processo de perda da concentração não consegue ser acelerado através dos dados experimentais, ou seja, no futuro teria de ser realizado um projeto mais aprofundado para conseguir trabalhar a estas condições forçadas através das igualdades das relações das permeações globais.

Em suma e independentemente de os resultados obtidos não conseguirem prever a constante da permeação global nas temperaturas estudadas, os objectivos propostos foram todos alcançados.

4.2 Limitações e Trabalho Futuro

A limitação do projeto relaciona-se com a obtenção das amostras. Uma vez que estas seguem planos de enchimento industriais e não são produzidas nas instalações na Unicer em Leça do Balio, houve alguns atrasos na recolha das amostras, não sendo possível inicial os ensaios no tempo que estava planeado.

Como propostas para trabalhos futuros, sugere-se a realização de ensaios interlaboratoriais para ser possível comparar os valores do Centro de Águas com os do Laboratório Central (Leça Balio), assim como identificar se existem variáveis de metodologia que possam influenciar o procedimento experimental. Para uma maior quantidade de valores de concentração de CO₂, sugere-se ainda um maior número de amostra por ensaio, e a realização de ensaios de robustez para identificar as variáveis que afetam significativamente os métodos utilizados. Por fim, propõem-se um estudo paralelo das características técnicas de cada embalagem PET.

4.3 Apreciação final

O projecto desenvolvido contribuiu para a aquisição de novas competências e conhecimentos, bem como, para ampliar a visão do mundo industrial e da inserção da engenharia química no mundo.

Embora não se tenham obtido resultados satisfatórios em todas vertentes do projecto, este trabalho forneceu um ponto de partida para estudos futuros relacionados tanto com a validação do MVE, mas também com estudos mais aprofundados sobre a permeação global e a aceleração da taxa de perda de CO₂.

5 Referências

- [1] Unicer. <http://www.unicer.pt/>. Acedido em 10 abril de 2016
- [2] ASSOCIAÇÃO PORTUGUESA DOS INDUSTRIAIS DE ÁGUAS MINERAIS NATURAIS E DE NASCENTE - *Águas Minerais Naturais e de Nascente*. Lisboa: APIAM, 2009.
- [3] Manual de acolhimento do Centro de Produção de Pedras Salgadas
- [4] WANDERSON, R.; SPINACÉ, A. S. S.; PAOLI, M.A. - *Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem* [Em linha]. Instituto de Química, Unicamp, 2009. Disponível em:
www.scielo.br/pdf/po/v19n2/v19n2a09.pdf
- [5] JÚNIOR, A. B. S. - *Produção do Poli (tereftalato de Etileno) modificado com glicerol e derivados* [Em linha]. Rio de Janeiro: Engenharia Química da Universidade Federal Rio de Janeiro, 2010. Tese de Mestrado. Disponível em:
<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2010-1/140-producao-do-politereftalato-de-etileno-modificado-com-glicerol-e-derivados/file>
- [6] M&G Polímeros Brasil - *Manual técnico resina PET*. 2009
- [7] WELLEN, R. M. R., (2007). *Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN* [Em linha]. Pós-Graduação Em Engenharia De Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2007. Disponível em:
http://www.prodep.cct.ufcg.edu.br/teses/Renate_MRW_2007.pdf
- [8] ISOLDI, Ana Beatriz Godoy - *Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno) - pet reciclado* [Em linha]. São Paulo: Universidade de São, 2003. Tese de Mestrado. Disponível em:
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/003/41003354.pdf
- [9] ZEIN, R.; IBRAHIM, M. - *Production of poly ethylene terephthalate* [Em linha]. Cairo: Universidade do Cairo, 2010. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/265112530_PET_Production#pdf
- [10] Processo de sopro - Disponível em:
<http://PROCESSO%20DE%20SOPRO.pdf>
- [11] CABUGUEIRA, A.M.B.M. - *Embalagem amigável: Novos desenvolvimentos e casos de marketing* [Em linha]. Porto: Universidade Católica Portuguesa, 2013. Tese de Mestrado. Disponível em:

<http://repositorio.ucp.pt/bitstream/10400.14/16218/1/TEESE%20ANDREIA.CABUGUEIRA.pdf>

[12] SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS - *Conference proceedings at ANTEC '98. Atlanta, Georgia, 1998* [Em linha]. Disponível em:

https://books.google.pt/books?id=n5uuqee5gb8C&pg=PA823&lpg=PA823&dq=loss+co2+in+PET+calculate&source=bl&ots=PlGr5MJqbG&sig=FlfPjMv6fTMlltKEgUirwRUTu64&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwjN_pCYpuLNAhUJaRQKHVpfDF4Q6AEIZTAI#v=onepage&q=loss%20co2%20in%20PET%20calculate&f=false

[13] SIRACUSA, Valentina - *Food packaging permeability behavior: A report. International Journal of Polymer Science*, Volume 2012, Article ID 302029 [Em linha] Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2012/302029/>

[14] VAN WILLIGE, Remco W.G- *Effects of flavor absorption on foods and their packaging materials*- Wageningen Universiteit, 2002. Disponível em:

<http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/121284>

[15] ZENAN, Stanislav; KUBIK, L'ubomir - Permeability of polymeric packaging materials. *Technical Science* [Em linha]. N° 10 (2007), p. 26-34. Disponível em: http://www.uwm.edu.pl/wnt/technicalsc/ts10_2007/4_10_2007.pdf

[16] MULDER, M. - *Basic principles of membrane technology*. 2nd ed. The Netherlands: Center for Membrane Science and Technology, University of Twente, 1996.

[17] ALMEIDA, S. R. M. - *Solubility measurements for supercritical CO₂ in polymers for offshore applications*. Porto: Faculdade de Engenharia, 2012. Tese de Mestrado. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/69294/1/000155275.pdf>

[18] LOGOPLASTE-PET *training: Raw materials*. Formação efetuada em 27 março de 2015

[19] DUNCAN, BRUCE; URQUHART JEANNIE; ROBERTS SIMON. *Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers. National physical Laboratory. Janeiro 2005*. Disponível em:

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.460.5098&rep=rep1&type=pdf>

[20] MX-NYLON, HIGH BARRIER POLYAMIDE.

<http://www.mgc.co.jp/eng/products/nop/nmxd6/hp/gr.html> Acedido em 25 de Julho de 2016

[21] *Non-Destructive CO₂ Package Testing* [Em linha]. Disponível em: http://www.mocon.com/assets/documents/PPS_Article_09-4102.pdf

- [22] G. MURER Anton Paar,; J. GAU Anton Paar- *Selective CO₂ measurement for beverages with the new multiple volume expansion method*. Disponível em: http://www.mep.net.au/winelab/WL_8/Carbo_QC_Report.pdf
- [23] INTERNATIONAL SOCIETY OF BEVERAGE TECHNOLOGISTS - *Voluntary standard test methods for pet bottle* [Em linha]. Homossa, USA: ISBT, 2004. Disponível em: <https://pt.scribd.com/doc/314350131/ISBT-Bottle-Test-Methods-Manual-0604>
- [24] INÁCIO, Samuel Tito - *Análise físico e química de águas e produtos para tratamentos de águas: Relatório de estágio* [Em linha]. Santa Catarina: Departamento de Química do Centro De Ciências Físicas E Matemática da Universidade Federal De Santa Catarina, 1995 https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/96498/Samuel_Tito.PDF;jsessionid=377E1C2937D6F9824F25B5A40A1B5977?sequence=1
- [25] UNICER ÁGUAS- *Método de análise: Determinação do CO₂ livre- Vol. Ácido-base*. Número: MCQ2027, Versão 01, 2011
- [26] RELACRE, *Guia Relacre 3: Validação de resultados em laboratórios químicos*. 1996
- [27] RELACRE, - *Guia Relacre 9: Alguns exemplos de cartas de controlo em laboratórios de análise química*. 1998
- [28] PÓ, Marcos Vinicius - *Testes de variância e análise de variância (ANOVA)* [Em linha]. Disponível em: https://perguntasapo.files.wordpress.com/2012/02/aula_10_anova.pdf
- [29] CHUI, Q. S. H.; Barros, C. B. D.; Silva, T. D. D. - Parâmetros r e R obtidos de programa interlaboratorial: como usá-los. *Química Nova*. Nº 32 (2009), p. 2209-2213.

Anexo 1 Valores da concentração de CO₂

O comportamento do CO₂ ao longo de 60 dias, foi determinado através de dois métodos a titulação ácido-base e o MVE. Os valores obtidos encontram-se na tabela A1.1 e A1.2.

Tabela A1. 1- Valores de CO₂ da água gasocarbônica A e B, respectivamente, através da titulação ácido-base.

Temperatura (°C)	Água Gasocarbônica A		Água Gasocarbônica B	
	Tempo (dias)	CO ₂ (g/L)	Tempo (dias)	CO ₂ (g/L)
25	0	3,80	0	3,37
	7	3,82	7	3,41
	15	3,76	15	3,41
	21	3,79	21	3,43
	30	3,69	30	3,29
	60	3,62	60	3,30
30	0	3,80	0	3,44
	7	3,79	7	3,46
	15	3,77	15	3,39
	21	3,78	21	3,37
	30	3,56	30	3,21
	60	3,52	60	3,21
37	0	3,77	0	3,43
	7	3,70	7	3,36
	15	3,76	15	3,27
	21	3,63	21	3,33
	30	3,46	30	3,04
	60	3,35	60	2,98

Tabela A1. 2- Valores de CO₂ da água gasocarbónica A e B, respetivamente, através do método MVE.

Temperatura (°C)	Água Gasocarbónica A		Água Gasocarbónica B	
	Tempo (dias)	CO ₂ (g/L)	Tempo (dias)	CO ₂ (g/L)
25	0	4,06	0	3,67
	7	4,03	7	3,62
	15	3,98	15	3,53
	21	3,96	21	3,54
	30	3,95	30	3,53
	60	3,83	60	3,44
30	0	4,06	0	3,62
	7	4,02	7	3,56
	15	3,95	15	3,54
	21	3,93	21	3,46
	30	3,82	30	3,43
	60	3,67	60	3,25
37	0	4,03	0	3,59
	7	3,92	7	3,47
	15	3,87	15	3,43
	21	3,81	21	3,41
	30	3,69	30	3,34
	60	3,45	60	3,05

Anexo 2 Permeação global

Neste anexo encontram-se as representações gráficas da evolução do comportamento da concentração de CO₂ das águas gasocarbônicas estudadas às três diferentes temperaturas, 25 °C, 30 °C e 37 °C, respetivamente.

- Titulação ácido-base

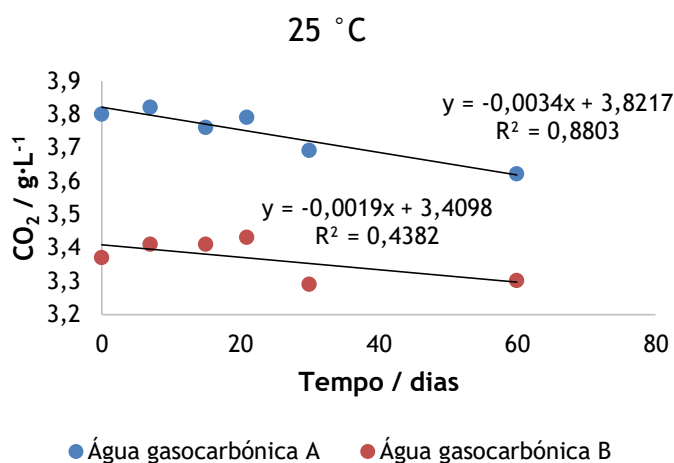


Figura A2. 1- Evolução da concentração de CO₂ a 25 °C

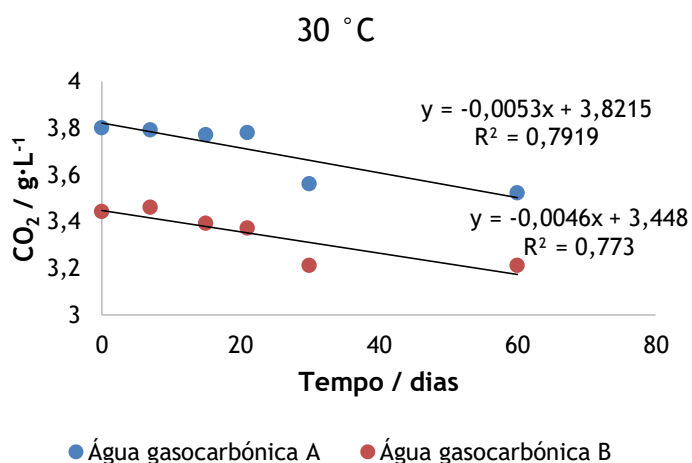


Figura A2. 2- Evolução da concentração de CO₂ a 30 °C

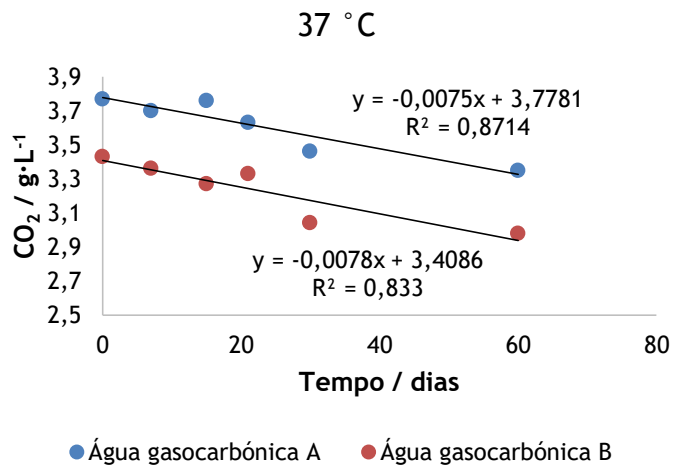


Figura A2. 3- Evolução da concentração de CO₂ a 37 °C

- Método expansão múltipla de volume

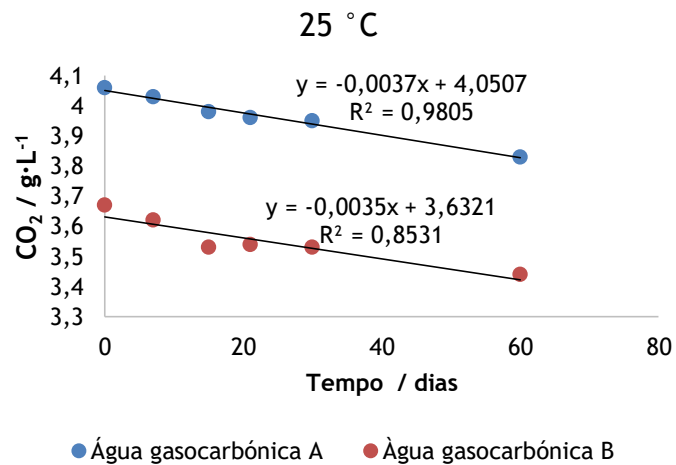


Figura A2. 4- Evolução da concentração de CO₂ a 25 °C

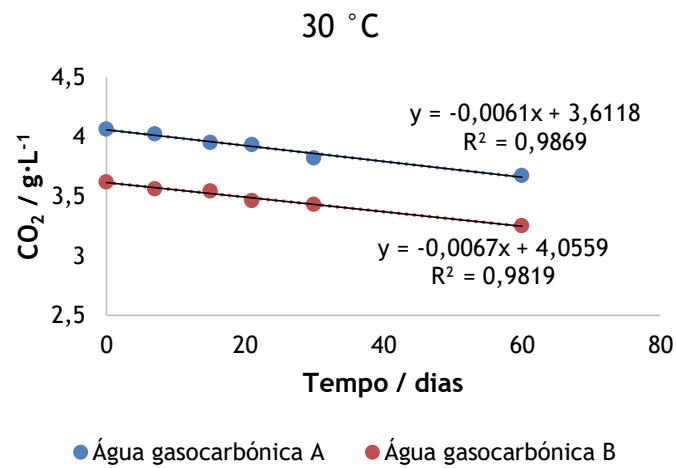


Figura A2. 5- Evolução da concentração de CO₂ a 30 °C

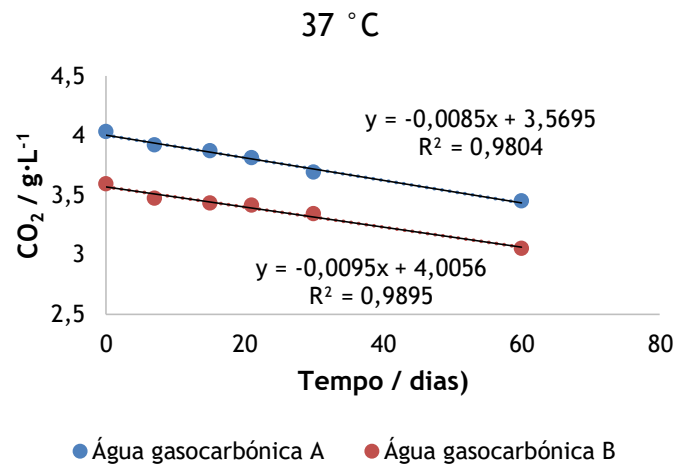


Figura A2. 6- Evolução da concentração de CO₂ a 37 °C

Anexo 3 Linearidade

Os coeficientes a (ordenada na origem) e b (declive) fornecem-nos uma estimativa da função que por sua vez é limitada pela dispersão inevitável do método. A precisão da estimativa é quantificada através do desvio padrão residual ($S_{y/x}$) da reta de regressão linear (equação 25). [26]

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - \bar{y}]^2}{N-2}} \quad (\text{Equação 11})$$

Os desvios padrão do declive b e da ordenada da origem a são dados por:

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N [x_i - \bar{x}]^2}} \quad (\text{Equação 12})$$

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \times \sum_{i=1}^N [x_i - \bar{x}]^2}} \quad (\text{Equação 13})$$

O desvio padrão do método (S_m) é uma característica que permite ao analista verificar a qualidade e performance do método, sendo obtido por:

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{b} \quad (\text{Equação 14})$$

Nas tabelas A3.1 a A3.2 são apresentados os valores dos desvios padrão das três diferentes temperaturas, para posteriormente obter o coeficiente de variação do método.

- Titulação ácido-base

Tabela A3. 1- Valores de desvio padrões residual, do declive, da ordenada da origem e do método para as três temperaturas estudadas

Água gasocarbónica A				
Temperatura (°C)	$S_{y/x}$	S_a	S_b	S_m
25	0,030	0,013	0,0005	8,78
30	0,065	0,029	0,001	12,20
37	0,069	0,031	0,001	9,15

Tabela A3. 2- Valores de desvio padrões residual, do declive, da ordenada da origem e do método para as três temperaturas estudadas

Água gasocarbónica B				
Temperatura (°C)	$S_{y/x}$	S_a	S_b	S_m
25	0,052	0,032	0,001	27,34
30	0,059	0,027	0,001	12,90
37	0,077	0,035	0,001	9,80

- Método de expansão múltipla de volume

Tabela A2. 3- Valores de desvio padrões residual, do declive, da ordenada da origem e do método para as três temperaturas estudadas

Água gasocarbónica A				
Temperatura (°C)	$S_{y/x}$	S_a	S_b	S_m
25	0,036	0,016	0,001	9,73
30	0,022	0,010	0,0003	3,23
37	0,023	0,011	0,0004	2,45

Tabela A2. 4- Valores de desvio padrões residual, do declive, da ordenada da origem e do método para as três temperaturas estudadas

Água gasocarbónica B				
Temperatura (°C)	$S_{y/x}$	S_a	S_b	S_m
25	0,034	0,016	0,001	9,79
30	0,017	0,008	0,00026	2,74
37	0,029	0,013	0,0004	3,37

Anexo 4 Teste Fisher-Snedecor

O teste de Fisher- Snedecor permite avaliar se dois métodos (A e B) apresentam diferenças significativas entre si. Desta forma, recorre-se à figura A3.1 para obter o valor teórico dependendo do nível de significância, neste caso $p=0,05$.

Graus de liberdade do denominador de F: v_2	Tabela VI – Distribuição F																							Graus de liberdade do denominador de F: v_2
	Corpo da tabela dá os valores f_c tais que $P(F > f_c) = 0,05$.																							
	Grau de liberdade do numerador de F: v_1																							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	40	60	120	∞		
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,4	245,9	246,5	247,3	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3	1	
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50	2	
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,72	8,70	8,69	8,67	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53	3	
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63	4	
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36	5	
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67	6	
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23	7	
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93	8	
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71	9	
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,87	2,85	2,83	2,80	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54	10	
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40	11	
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30	12	
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,52	2,48	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21	13	
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13	14	
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,39	2,35	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07	15	
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01	16	
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,34	2,31	2,29	2,26	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96	17	
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92	18	
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,22	2,18	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88	19	
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84	20	
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81	21	
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78	22	
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76	23	
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73	24	
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71	25	
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69	26	
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67	27	
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65	28	
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64	29	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62	30	
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51	40	
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39	60	
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,77	1,75	1,72	1,69	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25	120	
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,67	1,63	1,60	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00	∞	

Figura A3. 1- Valores teóricos do teste de Fisher- Snedecor [28]

Anexo 5 Avaliação Outliers

O teste de Grubbs é um teste estatístico que permite avaliar e analisar a dispersão dos valores de um determinado conjunto de medições segundo uma distribuição normal. Na prática, o mesmo permite verificar a existência de valores discrepantes nas extremidades do conjunto de dados, cujos valores suspeitos corresponderão assim aos máximos e mínimos da medição. O teste de Grubbs é calculado pela equação 15: [29]

$$G_{exp} = \frac{|x_n - \bar{x}|}{s} \quad (\text{Equação 15})$$

sendo que:

x_n - valor suspeito, máximo ou mínimo;

$\bar{x}$ - médias do conjunto de dados;

s - desvio padrão do conjunto de dados

Caso o valor experimental (G_{exp}) não exceder o respetivo valor crítico (G_{tab}), a hipótese nula (H_0) é aceite e o valor suspeito não é considerado *outlier*. No entanto, se o valor experimental (G_{exp}) obtido exceder o respetivo valor crítico (G_{tab}), a hipótese alternativa (H_1) é aceite e o respetivo valor será considerado *outlier*.

Os valores críticos de Grubbs foram consultados através da figura A4.1.

Values of Grubbs Statistic (G)						
Number of Observations n	Confidence Level (%)					
	99.9	99.5	99	97.5	95	90
3	1.155	1.155	1.155	1.155	1.153	1.148
4	1.499	1.496	1.492	1.481	1.463	1.425
5	1.780	1.764	1.749	1.715	1.672	1.602
6	2.011	1.973	1.944	1.887	1.822	1.729
7	2.201	2.139	2.097	2.020	1.938	1.828
8	2.358	2.274	2.221	2.126	2.032	1.909
9	2.492	2.387	2.323	2.215	2.110	1.977
10	2.606	2.482	2.410	2.290	2.176	2.036
11	2.705	2.564	2.485	2.355	2.234	2.088
12	2.791	2.636	2.550	2.412	2.285	2.134
13	2.867	2.699	2.607	2.462	2.331	2.175
14	2.935	2.755	2.659	2.507	2.371	2.213
15	2.997	2.806	2.705	2.549	2.409	2.247
16	3.052	2.852	2.747	2.585	2.443	2.279
17	3.103	2.894	2.785	2.620	2.475	2.309
18	3.149	2.932	2.821	2.651	2.504	2.335
19	3.191	2.968	2.854	2.681	2.532	2.361
20	3.230	3.001	2.884	2.709	2.557	2.385
30	3.507	3.236	3.103	2.908	2.745	2.563
40	3.673	3.381	3.240	3.036	2.866	2.682
50	3.789	3.483	3.336	3.128	2.956	2.768
60	3.874	3.560	3.411	3.199	3.025	2.837
70	3.942	3.622	3.471	3.257	3.082	2.893
80	3.998	3.673	3.521	3.305	3.130	2.940
90	4.044	3.716	3.563	3.347	3.171	2.981
100	4.084	3.754	3.600	3.383	3.207	3.017

Source: ASTM E178-00, "Standard Practice for Dealing with Outlying Observations"

Figura A4. 1- Valores críticos de Grubbs [29]

Tabela A4. 1- Avaliação da presença de outliers da água gasocarbônica A para um nível de confiança de 95%

Água gasocarbônica A				
	Concentração (g/L)	$G_{experimental}$	$G_{tabelado}$	Resultado
Maior	3,82	0,95	1,82	Valor não rejeitado
Menor	3,62	1,65	1,82	Valor não rejeitado

Tabela A4. 2- Avaliação da presença de outliers da água gasocarbônica B para um nível de confiança de 95%

Água gasocarbônica B				
	Concentração (g/L)	$G_{experimental}$	$G_{tabelado}$	Resultado
Maior	3,43	1,03	1,82	Valor não rejeitado
Menor	3,29	1,30	1,82	Valor não rejeitado