



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2017

Mariana Pinheiro **Análise de causas de quebra de garrafas de vidro de**
Hargreaves Guimarães **cerveja**
Santoalha



Mariana Pinheiro
Hargreaves Guimarães
Santoalha

**Análise de causas de quebra de garrafas de vidro de
cerveja.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Bioquímica, ramo de Bioquímica Alimentar, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Manuel António Coimbra, professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e Doutora Cláudia Nunes, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Professora Doutora Rita Maria Pinho Ferreira
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Celeste da Silva Ferreira
investigadora coordenadora da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel António Coimbra Rodrigues da Silva
professor associado c/ agregação da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A todos que deram a sua contribuição, de forma direta ou indireta, para que esta dissertação fosse realizada deixo aqui o meu agradecimento sincero.

À Unicer, particularmente ao departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança pela oportunidade de estágio que me foi dada, pelo excelente acolhimento e apoio constante.

Um agradecimento especial à Eng. Teresa Anjos por toda a disponibilidade demonstrada, pelo apoio na realização desta dissertação, por todo o conhecimento transmitido e pelas oportunidades de participação e aprendizagem em vários projetos do departamento.

À Andreia e ao José, companheiros de estágio, por todos os lanches e almoços na melhor companhia, por toda a ajuda e companheirismo ao longo destes 9 meses.

À Doutora Cláudia Nunes e ao Prof. Manuel Coimbra, sem os quais não teria sido possível terminar esta etapa com êxito, agradeço o apoio e as valiosas contribuições ao longo do estágio e na realização desta dissertação.

A todos os meus amigos, que sempre ouviram os meus desabafos intermináveis, pelo apoio e carinho, pelas palavras certas e pela transmissão de confiança e de força.

Por último, à minha família, em especial aos meus pais e irmãos, por acreditarem sempre em mim, pelo carinho, paciência e incentivo.

palavras-chave

Embalagens de vidro, análise fractográfica, pressão interna, solubilidade do CO₂

resumo

A escolha do material para acondicionar os alimentos é uma grande preocupação nas indústrias alimentares visto que estas embalagens protegem o seu conteúdo permitindo que o alimento mantenha as suas características organolépticas e aumente o tempo de prateleira. Na cerveja o material mais utilizado é o vidro apesar da sua fragilidade pois acumula várias tensões ao longo das várias etapas do processamento, como o impacto, a carga vertical, o choque térmico e a pressão interna. Esta última está principalmente relacionada com os níveis de dióxido de carbono (CO₂) dissolvidos na cerveja, espaço-de-cabeça da garrafa e condições de pasteurização.

Neste contexto, o objetivo desta dissertação foi identificar a origem das quebras que ocorrem em garrafas de cerveja durante o armazenamento e perceber se estavam a ser fragilizadas pela pressão interna, relacionando com a composição química de cada tipo de cerveja.

As amostras em estudo foram a Super Bock (SB) 25 e 33 cL. As garrafas com quebras foram estudadas por análise fractográfica e garrafas do mesmo lote foram analisadas quanto aos parâmetros de pressão interna.

Nas garrafas SB25 foi verificada uma percentagem de quebra de apenas 1% e não se demonstrou nenhuma relação com a pressão interna. Relativamente às SB33, observou-se uma percentagem de quebra de 3% e verificou-se, por análise fractográfica, que estas ocorriam por impactos de diferentes energias, estando algumas fragilizadas. A análise dos parâmetros de pressão interna demonstrou que os níveis de CO₂ eram superiores em todas as amostras comparativamente ao respetivo controlo, sendo este o fator que parece influenciar as quebras destas garrafas.

Comparando as percentagens de quebra dentro de cada tipo de garrafa, verificou-se uma maior incidência nas cervejas com álcool e pretas. De forma a verificar o que influenciava estas diferenças, compararam-se os parâmetros de pressão interna com os controlos, verificando-se níveis de CO₂ superiores e maiores unidades de pasteurização (UP). Neste sentido, de acordo com os constituintes de cada cerveja e os seus efeitos na dissolução do gás, verificou-se que na SB Stout (preta) os fatores que podem contribuir para uma maior estabilidade da espuma e conseqüentemente maior retenção de CO₂ dissolvido são: maior teor alcoólico, maior quantidade de lúpulo, utilização de maltes escuros e de cevada como cereal não maltado. Por outro lado, as cervejas sem álcool necessitam de UP superiores que podem estar relacionadas com o aumento da fragilidade das garrafas.

Os resultados obtidos demonstraram a necessidade de haver um maior controlo dos níveis de CO₂ dissolvidos nas cervejas, principalmente nas cervejas pretas e sem álcool, no momento da maturação da cerveja. Serão necessários mais testes para estabelecer os intervalos de CO₂ dissolvidos para cada tipo de cerveja que minimizem ainda mais as quebras das garrafas.

keywords

Glass packaging, fractographic analysis, internal pressure, CO₂ solubility

abstract

The selection of food packaging material is a major concern in the food industry as the package protects its content, allowing to maintain the organoleptic characteristics of the food and to increase shelf-life. In beer, the most used material is glass, despite its fragility because it accumulates several tensions along the various processing steps, such as impact, vertical load, thermal shock and internal pressure. The latter is mainly related to the levels of carbon dioxide (CO₂) dissolved in the beer headspace of the bottle and pasteurization conditions.

In this context, the objective of this dissertation was to identify the origin of the beer bottle breaks along storage and realize if they were being fragilized by internal pressure, relating it to the chemical composition of each type of beer.

The samples under study were Super Bock (SB) 25 and 33 cL. The broken bottles were studied by fractographic analysis and bottles from the same lot were analyzed for the internal pressure parameters.

A breakage percentage of only 1% was verified on the SB25 bottles and a relationship of these with the internal pressure was not demonstrated. A breakage percentage of 3% was observed in SB33 bottles, and it was verified, through a fractographic analysis, that these occurred due to impacts of different energies, some of which became vulnerable. The analysis of the internal pressure parameters showed that CO₂ levels were higher in all samples in comparison to their control, which is the factor that seems to be promoting the break of these bottles.

The percentages of breakage of each type of bottle were compared, demonstrating a higher incidence in alcoholic and black beers. To verify the influence of these differences, the internal pressure parameters were compared with controls, allowing to verify significantly higher CO₂ levels and pasteurizing units (UP). In this sense, according to the constituents of each beer and their effect on the gas dissolution, it was verified that for SB Stout (black beer) the factors that can contribute to a greater foam stability and consequently greater retention of dissolved CO₂ are: a higher alcohol content, higher concentration of hops, using of dark malts, and the use of barley as unmalted cereal. Non-alcoholic beers, on the other hand, need higher UP, which could be related with the higher fragility of the bottles.

This study has demonstrated the need of a greater control of dissolved CO₂ levels in beer, namely black and non-alcoholic ones, at the beer maturation stage. Further tests are required to establish the CO₂ ranges for each type of beer to minimize beer bottle breaks.

Índice

Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas	xii
Índice de Equações.....	xii
Glossário	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Unicer Bebidas S.A.	1
1.2. O projeto “Análise de Causas de Quebra de Garrafas de Vidro”	3
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Vidro	5
2.1.1. Produção das garrafas de vidro.....	6
2.1.2. Garrafas de vidro	9
2.1.3. Relação entre o vidro e a cerveja.....	10
2.2. Cerveja.....	11
2.2.1. Processo de produção da cerveja	12
2.2.1.1. Cerveja sem álcool.....	15
2.2.1.2. Cerveja preta	16
2.2.2. Processo de enchimento da cerveja	16
2.3. Análise fractográfica às garrafas de vidro	20
2.3.1. Pressão interna.....	21
2.3.1.1. Variação do CO ₂ com o espaço-de-cabeça e temperatura.....	22
2.3.2. Carga vertical.....	23
2.3.3. Choque térmico	24
2.3.4. Impacto	25
2.4. Objetivo	25
3. Metodologias.....	27
3.1. Recolha das amostras	28
3.1.1. Recolha dos estilhaços de vidro.....	29

3.1.2.	Análise fratográfica	30
3.2.	Análise do processo	30
3.3.	Plano de ações	31
3.3.1.	Parâmetros da pressão interna	31
3.3.2.	Teste de força de impacto.....	34
3.3.3.	Análise Estatística	35
4.	<i>Resultados e Discussão</i>	37
4.1.	Diagnóstico de quebra de SB25.....	37
4.1.1.	Locais de quebra.....	38
4.1.2.	Análise fratográfica realizada pelo laboratório externo	39
4.1.3.	Parâmetros de pressão interna	42
4.2.	Diagnóstico de quebra de SB33.....	44
4.2.1.	Análise fratográfica do fornecedor A	44
4.2.2.	Novo diagnóstico de quebra de SB33	46
4.2.3.	Locais de quebra.....	46
4.2.4.	Análise fratográfica realizada pelo fornecedor A	48
4.2.5.	Parâmetros de pressão interna	50
4.2.6.	Teste de impacto.....	56
4.3.	Relação entre as quebras e o tipo de cerveja	58
5.	<i>Conclusões e perspectivas futuras</i>.....	67
6.	<i>Referências bibliográficas</i>.....	69
7.	<i>Anexos</i>.....	71

Índice de Figuras

Figura 1.1 Produtos comercializados pela Unicer Bebidas S.A. ²	1
Figura 1.2 Imagem ilustrativa da presença dos produtos da Unicer no mundo. ⁵	2
Figura 1.3 Principais produtos comercializados pela Unicer. ⁷	3
Figura 1.4 Exemplo de uma embalagem com garrafa partida numa palete de produto acabado. A - Palete com garrafa partida; B - Pormenor da embalagem com garrafa partida; C - Garrafa partida depois de retirada da embalagem.	4
Figura 2.1 A- Imagem ilustrativa da rede cristalina do vidro. B - Imagem ilustrativa da rede amorfa do vidro. ^{58,59}	5
Figura 2.2 Máquina de secção individual em funcionamento. ⁶⁰	7
Figura 2.3 Esquema do processo de moldação soprado-soprado. ⁶¹	8
Figura 2.4 Processo de paletização das garrafas de vidro. ⁶⁰	9
Figura 2.5 Nomenclatura utilizada para as garrafas de vidro. ¹⁴	10
Figura 2.6 Imagem esquemática do processo produtivo da cerveja. Adaptado de Preedy. ¹⁶	13
Figura 2.7 Esquema simplificado da fermentação alcoólica na levedura. MP, membrana plasmática. Adaptado de Hofrichter.	14
Figura 2.8 Esquema de paletização a 180°.	19
Figura 2.9 Esquema dos tipos de fratura mecânicas existentes. A- Pressão interna; B- Carga vertical; C-Choque térmico; D-Impacto. ²³	20
Figura 2.10 Ilustração da reação química de uma fratura por fadiga da rede amorfa do vidro. ⁴¹	21
Figura 2.11 Exemplos de padrões de fratura resultante de pressão interna. A, B e C - Fratura com origem na parede lateral com aumento da pressão; D – fratura com origem no fundo ³⁰	22
Figura 2.12 Variação da pressão interna com a temperatura e o nível de CO ₂ dissolvido com um espaço-de-cabeça constante. Adaptado de American Glass Research. ³⁴	23

Figura 2.13 Exemplos de padrões de fratura resultantes de carga vertical. ³⁸	24
Figura 2.14 Padrão de fratura resultante de choque térmico. ³⁰	24
Figura 2.15 Padrão de fratura resultante de impacto. 1, Ponto de impacto; 2, Dobradiça. ³⁰	25
Figura 3.1 Pack exemplificativo de Super Bock 25cL com embalagem secundária shrink.	27
Figura 3.2 Pack exemplificativo de Super Bock 33 cL com embalagem secundária shrink.	28
Figura 3.3 As quatro direções das paletes para identificação dos packs com quebra. A – L800E. B – L1200E. C – L800. D – L1200.	29
Figura 3.4 Imagem ilustrativa das matrizes das paletes para identificação das quebras. A - Paleta de SB25; B - Paleta de SB33.	29
Figura 3.5 Exemplo de um copo com fragmentos de vidro de uma garrafa partida.	30
Figura 3.6 Diagrama de Causa-Efeito relativo à quebra de garrafas.	31
Figura 3.7 Aparelho CarboQC. A – Aparelho de medição dos níveis de CO ₂ ; B – Câmara de medição e painel do CarboQC. ⁴²	32
Figura 3.8 Correção feita para os níveis de CO ₂ dissolvido quando há interferência de outros gases. Adaptado de Murer, G. & Gautsch, J. ⁴²	33
Figura 3.9 Aparelho de medição utilizado para o teste de impacto. ⁴³	34
Figura 4.1 Exemplos de packs com sinais de garrafa partida. A – Bolores; B –Ressoado.	37
Figura 4.2 Representação gráfica da quebra de SB25. SH – Shrink; EXP – Exportação. .	38
Figura 4.3 Representação gráfica das incidências de quebras por fiada.	39
Figura 4.4 Matrizes das paletes com as posições das quebras de Super Bock 25.	39
Figura 4.5 Análise microscópia da amostra 1.	40
Figura 4.6 Análise SEM-EDX à zona da origem da quebra da amostra 12.	41

Figura 4.7 Quantificação do CO ₂ dissolvido nas cervejas de Super Bock 25 cL. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. As diferenças (*) foram consideradas significativas quando $p < 0,05$	42
Figura 4.8 Quantificação do nível de espaço-de-cabeça nas cervejas de Super Bock 25 cL. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por * $p < 0,05$ e ** $p < 0,01$	43
Figura 4.9 Valor das unidades de pasteurização (UP's) consultadas no sistema SAP. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção.	43
Figura 4.10 Representação gráfica da incidência de quebra de Super Bock 33. SH – Shrink.	44
Figura 4.11 Diagnóstico de quebra de Super Bock 33.	46
Figura 4.12 Número de quebras registadas em cada fiada.	47
Figura 4.13 Matrizes das paletes com as posições das quebras.	47
Figura 4.14 A - Lascas em “cone de Hertz” da amostra 30; B – Dois pontos de quebra por impacto da amostra 34; C – Duas lascas unidas com marcas de fricção da amostra 38.	48
Figura 4.15 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock Original. A- Quantificação do CO ₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por ** $p < 0,01$	51
Figura 4.16 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock S/Álcool. A- Quantificação do CO ₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,005$ e **** $p < 0,001$	52
Figura 4.17 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock Stout. A- Quantificação do CO ₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o	

mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por **p < 0,01, ***p < 0,005 e ****p < 0,001.	53
Figura 4.18 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock Preta S/Álcool. A- Quantificação do CO ₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por *p < 0,05 e ****p < 0,001	54
Figura 4.19 Correlação entre a força de impacto e o espaço-de-cabeça.	57
Figura 4.20 Relação entre a fragilidade do ombro e do calcanhar nos dois tipos de cerveja. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por **p < 0,01.	58
Figura 4.21 Representação gráfica da incidência de quebra de Super Bock 33 por tipo de cerveja. SH – Shrink.....	59
Figura 4.22 Comparação das médias de CO ₂ dissolvido dos controlos de cada tipo de cerveja.	59
Figura 4.23 Comparação das médias dos espaços-de-cabeça dos controlos de cada tipo de cerveja.	63
Figura 4.24 Comparação das unidades de pasteurização utilizadas na pasteurização dos controlos de cada tipo de cerveja.	64
Figura 4.25 Aquecimento das garrafas ao longo do túnel de pasteurização. ⁵⁷	65

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Função e proporção dos constituintes do vidro sódico-cálcico. ^{10,12}	6
Tabela 2.2 Linhas de enchimento da Unicer Bebidas, SA	17
Tabela 4.1 Tabela resumo da análise fratográfica realizada pelo AGR às quebras de SB 25.	41
Tabela 4.2 Tabela resumo da análise fratográfica feita pelo fornecedor às quebras de SB33	45
Tabela 4.3 Tabela resumo da análise fratográfica realizada pelo fornecedor às quebras de Super Bock 33.	49
Tabela 4.4 Resumo da composição de cada tipo de Super Bock. ⁴⁶	60

Índice de Equações

Equação 2.1 Equação para definir as unidade de pasteurização de cada tipo de cerveja. ²⁸	18
Equação 3.1 Cálculo do volume líquido.....	33
Equação 3.2 Cálculo do espaço-de-cabeça.....	34

Glossário

AGR – American Glass Research

As₂O₃ – Trióxido de arsénio

B₂O₃ – Trióxido de boro

CO₂ – Dióxido de carbono

EC – Espaço-de-cabeça

EXP – Exportação

LPT1 – Proteína transportadora de lípidos 1

MVE – Método da expansão múltipla de volume

NNPB – Narrow Neck Press-Blow

P₂O₅ – Pentóxido de fósforo

PS – Prensado-soprado

SB – Super Bock

SH – Shrink

SiO₂ – Dióxido de silício

SO₂ – Dióxido de enxofre

SS – Soprado-soprado

TP – Tara perdida

TR – Tara retornável

UP's – Unidades de pasteurização

1. Introdução

O projeto “Análise de Causas de Quebra de Garrafas de Vidro” aborda uma importante questão que reflete a qualidade dos produtos Unicer. Com este estudo, a empresa pretende continuar a melhorar a imagem da marca perante os seus clientes assim como adquirir um conhecimento cada vez mais profundo sobre a problemática das embalagens, desde a sua utilização no processo de enchimento até à entrega do produto final ao cliente. Este projeto permite a identificação dos pontos críticos para a implementação de ações de melhoria de forma a haver uma redução do número de quebras e nos custos associados às perdas de paletes de produto acabado.

1.1. Unicer Bebidas S.A.

Com 127 anos de história, a Unicer Bebidas S.A. apresenta-se como a maior empresa portuguesa de bebidas, dedicando-se aos negócios das cervejas e das águas engarrafadas, estando também presente nos segmentos dos refrigerantes e vinhos, na produção e comercialização de malte e no turismo.¹ Na figura 1.1 estão representadas todas as marcas comercializadas pela empresa.



Figura 1.1 Produtos comercializados pela Unicer Bebidas S.A.²

A Unicer está presente em todo o país com 13 centros que incluem centros de produção de cerveja, de sumos e refrigerantes e de vinhos; centros de captação e engarrafamento de água, vendas e operações. A empresa tem mais de 1300 colaboradores que garantem a excelência na qualidade dos produtos. Para além disto, a empresa exporta cerca de 150 milhões de litros de cerveja para mais de 50 países como demonstrado na figura 1.2.^{3,4}



Figura 1.2 Imagem ilustrativa da presença dos produtos da Unicer no mundo.⁵

Esta dissertação foi realizada na área dos Serviços Técnicos no departamento da Qualidade, Ambiente e Segurança localizada na sede da empresa em Leça do Balio. Os Serviços Técnicos estão associados ao produto, tendo como objetivo a sua melhoria contínua e a otimização de recursos, garantindo a sua qualidade e procurando a satisfação dos clientes.

De forma a atingir estes objetivos, a empresa adotou um método de melhoria contínua, o Ciclo PDCA que se traduz por: Planear (*Plan*), Executar (*Do*), Verificar (*Check*) e Atuar (*Act*), que pretende tornar os processos mais claros e objetivos. O primeiro módulo - Planear - subdivide-se em 5 etapas:

- Identificação do problema;
- Objetivo final;
- Análise do fenómeno recorrendo ao histórico ou ao diagnóstico do problema;
- Análise do processo identificando as causas do problema utilizando o *brainstorming*. Esta técnica tem como objetivo a geração de ideias de possíveis causas do problema expondo-as num Diagrama de Causa – Efeito;
- Plano de ações com os procedimentos a tomar para cada possível causa encontrada na etapa anterior.

O módulo Executar pretende pôr em prática os procedimentos elaborados no módulo anterior. O próximo passo será aplicar o módulo Verificar que, como o próprio nome indica, se baseia em verificar a eficácia dos procedimentos em prática. Caso não se verifique uma melhoria há a necessidade de reiniciar o ciclo, mas, em caso positivo

avança-se para o próximo módulo - Atuar - onde se procede à padronização das ações executadas e ao seu acompanhamento regular.

1.2. O projeto “Análise de Causas de Quebra de Garrafas de Vidro”

Sendo a produção e distribuição de cerveja Super Bock (SB) o principal negócio da Unicer (Fig. 1.3), uma das suas preocupações é as embalagens que acondicionam estes seus produtos. Embalagem pode ser definida como um meio de assegurar o envio do produto ao consumidor final em condições ótimas. Uma embalagem primária é o recipiente em contacto direto com o produto tendo de o proteger de contaminações, tornar mais fácil o seu transporte e manipulação, garantir a sua qualidade e permitir o seu armazenamento prolongado.⁶



Figura 1.3 Principais produtos comercializados pela Unicer.⁷

A escolha do material para a embalagem primária depende de vários fatores como a aparência pretendida, o tipo de proteção necessária e o tipo de alimento. Para produtos como a cerveja, é necessário que os materiais escolhidos previnam contaminações do exterior, sejam inertes, providenciem uma barreira para a luz solar, apresentem uma baixa permeabilidade a gases e que sejam capazes de suportar as exigências de todos os processos a que são sujeitas e às cargas que são submetidas. Um dos materiais que cumpre estes requisitos é o vidro.⁸

Tendo em vista o controlo da qualidade destas embalagens, as inspeções realizadas aos vários produtos têm demonstrado que existe um problema relacionado com a quebra de garrafas de vidro de cerveja de tara perdida (TP) em palete de produto acabado como exemplificado na figura 1.4.



Figura 1.4 Exemplo de uma embalagem com garrafa partida numa palete de produto acabado. *A - Palete com garrafa partida; B - Pormenor da embalagem com garrafa partida; C - Garrafa partida depois de retirada da embalagem.*

Neste sentido, foi desenvolvida esta dissertação, em continuidade de estudos anteriores, de forma a constatar o motivo destas quebras em produtos produzidos pela empresa, SB25 e SB33.

Relativamente à SB33, um estudo anterior demonstrou uma elevada incidência na sua quebra e, para colmatar este problema, foram tomadas várias medidas. Numa primeira fase, por parte da Unicer, foram feitas alterações na linha de enchimento 6 por equipamento com a mesma função de não contacto de forma a existirem menos impactos com as garrafas, e, por parte do fornecedor, houve um maior controlo do processo de formação da garrafa. Depois das inspeções realizadas no final desta fase verificou-se uma melhoria na taxa de quebra de 16% para 4%.⁹ Numa segunda fase, foi feita uma alteração ao molde da garrafa em que se aumentaram as zonas de contacto (calcanhar e do ombro). Esta alteração teve como objetivo o aumento das zonas de contacto, que serão as zonas que sofrem o maior impacto, de forma a aumentar a resistência destas sem alterar a imagem da garrafa. Neste sentido será avaliado se esta alteração se demonstrou ainda mais eficiente na redução do número de quebras.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Vidro

O vidro é o principal material de embalagem utilizado no acondicionamento da cerveja pela empresa e define-se como um produto inorgânico, homogêneo e inerte que resulta do processo de fusão das suas matérias-primas (areias, carbonato de sódio e carbonato de cálcio). A nível estrutural, é constituído por uma rede de óxidos como dióxido de silício (SiO_2), trióxido de arsénio (As_2O_3), trióxido de boro (B_2O_3) ou pentóxido de fósforo (P_2O_5). No entanto, os que são compostos por dióxido de silício, vulgarmente designados por sílica (principal constituinte da areia), são os mais comuns devido à sua estabilidade e capacidade de suportar temperaturas elevadas, que é uma característica importante quando, nas linhas de enchimento, as garrafas passam pelo pasteurizador.^{6,10}

A unidade fundamental dos vidros constituídos por sílica é uma estrutura tetraédrica onde o átomo de silício está ligado covalentemente e ionicamente a quatro átomos de oxigénio (Fig. 2.1A). Apesar de existirem vidros de sílica pura, a temperatura necessária para o processamento deste vidro é demasiado elevada. De forma a tornar estes vidros mais maleáveis é adicionado vidro reciclado (casco) e alguns compostos (modificadores de rede) que, ao integrarem a rede levam à diminuição da força da ligação entre o átomo de silício e os de oxigénio (Fig. 2.1B), diminuindo a temperatura de fusão. Assim, cada estrutura tetraédrica está ligada entre si formando uma rede cristalina, pura (quartzo), ou amorfa (vidro), quando estão presentes os modificadores de rede.^{10,11}

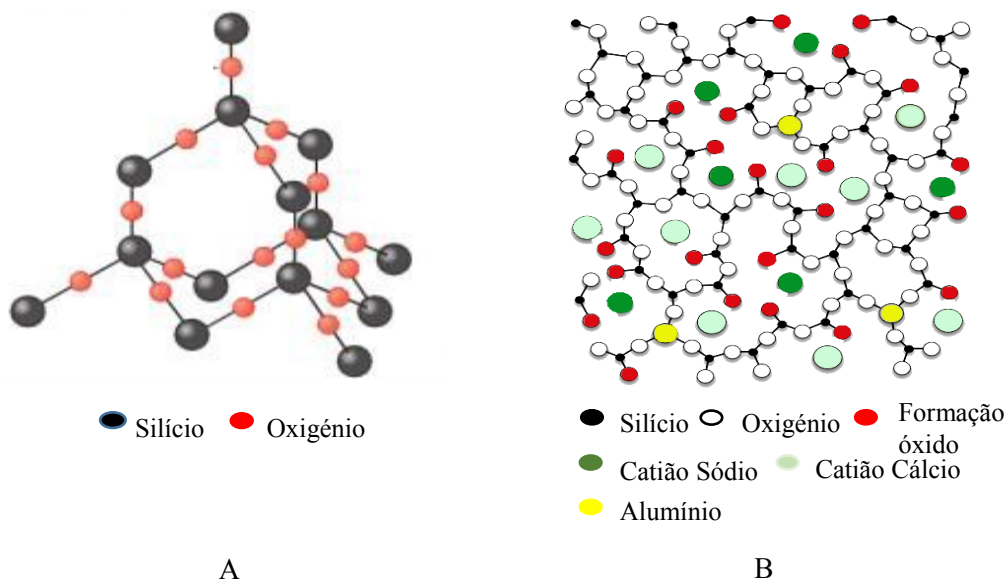


Figura 2.1 A- Imagem ilustrativa da rede cristalina do vidro. B - Imagem ilustrativa da rede amorfa do vidro.^{58,59}

Os modificadores da rede alteram as propriedades do vidro incluindo viscosidade, índice de refração, coeficiente de expansão e ponto de fusão. Existem vários tipos de vidro dependendo dos modificadores adicionados, de acordo com as propriedades e aplicação pretendida. No caso das garrafas de cerveja, é chamado de vidro sódico-cálcico pois contém uma maior quantidade de óxidos de sódio e cálcio e menor de trióxido de alumínio, como referido na tabela 2.1. Este tipo de vidro representa 95% de todo o vidro produzido mundialmente.^{10,11}

Tabela 2.1 Função e proporção dos constituintes do vidro sódico-cálcico.^{10,12}

Constituintes do vidro	Quantidade (%)	Função
Dióxido de silício (SiO₂)	68-73	Vitrificante - Criação rede vítrea
Óxido de sódio (Na₂O)	12-15	Fundente - Diminuição da temperatura de fusão
Óxido de cálcio (CaO)	10-13	Estabilizante - Estabilização da massa do vidro
Trióxido de alumínio (Al₂O₃)	1,5-2	Estabilizante – Aumento da durabilidade da garrafa
Óxido de magnésio (MgO)	0,3-3	Estabilizante - Estabilização a massa do vidro

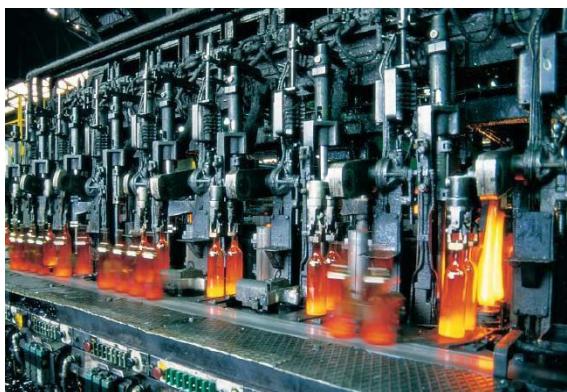
No caso das garrafas de vidro de cerveja a cor é adquirida pela junção de aditivos. Nas garrafas âmbar são adicionados compostos de ferro, carbono e enxofre nas garrafas verdes são adicionados compostos de crómio e nas pretas compostos de manganês.^{10,11}

2.1.1. Produção das garrafas de vidro

Numa indústria de produção de embalagens de vidro alimentar, o processo pode ser dividido em: I) Formulação do vidro; II) Fusão das matérias-primas; III) Moldação; IV) Tratamento de superfície a quente; V) Recozimento; VI) Tratamento de superfície a frio; VII) Controlo de qualidade; VIII) Paletização.

O processo inicia-se pela formulação do vidro onde as matérias-primas são rececionadas, inspeccionadas, armazenadas em silos, doseadas e misturadas. A esta mistura pode também ser adicionado vidro reciclado que permite que haja uma diminuição no consumo de energia pois, como funde a uma temperatura inferior permite um menor custo da produção.^{6,13,14}

Esta mistura vai para o forno regenerativo, um tanque a altas temperaturas formando-se vidro fundido. O forno regenerativo tem a capacidade de reaproveitar o ar quente que gera o que faz com que a temperatura atingida no seu interior seja superior. Este processo divide-se em duas partes: primeiro ocorre a fusão da mistura de matérias-primas e a remoção da areia e na segunda parte ocorre o arrefecimento do vidro fundido até uma temperatura uniforme.^{6,13} Depois de fundido no forno, o vidro flui, por gravidade, para uma zona onde ocorre o seu acondicionamento para o processo de moldação. O vidro sai continuamente e, posteriormente, é cortado em forma de gotas que caem, pelo efeito da gravidade, em moldes nas máquinas de secção individual (Fig. 2.2). A gota deve conter a quantidade exata de vidro necessária para a garrafa pretendida pois quantidades superiores ou inferiores vão levar a problemas na capacidade da mesma.¹³

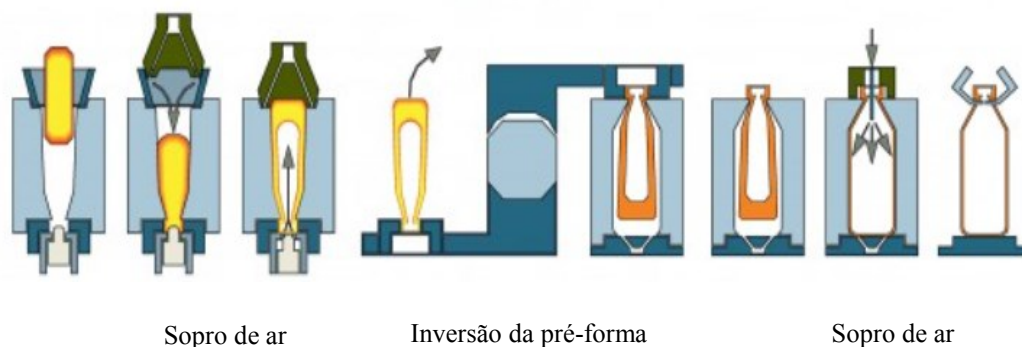


*Figura 2.2 Máquina de secção individual em funcionamento.*⁶⁰

O próximo passo é a moldagem do vidro, considerada a etapa mais importante, que consiste em dar forma a um objeto de vidro oco. Após o corte da gota esta é depositada nas secções da máquina e é transformada numa bola oca de forma intermédia, chamada de pré-forma, com ajuda de um punção. Esta pré-forma é transferida para o molde final que, dá o formato definitivo à garrafa. Este processo baseia-se num arrefecimento controlado para que a distribuição do vidro fundido seja o mais uniforme possível.⁶

Existem três processos para dar origem ao produto final, soprado-soprado (SS), prensado-soprado (PS) e Narrow Neck Press-Blow (NNPB). A diferença entre eles reside no tipo de tecnologia que dá origem à pré-forma. No prensado-soprado (PS) e Narrow Neck Press-Blow (NNPB) é usado um punção metálico que empurra a gota de encontro ao molde conferindo a pré-forma. O NNPB é considerado uma evolução do PS pois o punção metálico tem uma maior capacidade de distribuir o vidro de forma homogénea.^{6,12} O

processo soprado-soprado (SS) é a tecnologia utilizada para a produção das garrafas de vidro (Fig. 2.3), onde ocorre o depósito da gota de vidro no pré-molde onde é estirada por ação de um sopro de ar pneumático e ocorre também a formação do gargalo. De seguida ocorre a inversão e transferência da pré-forma para o molde final onde por ação de um sopro pneumático recebe a forma final da embalagem.⁶



*Figura 2.3 Esquema do processo de moldação soprado-soprado.*⁶¹

Durante o processo de produção, as embalagens acumulam muitas tensões, tornando-as frágeis. Para corrigir esta vulnerabilidade, as garrafas de vidro são submetidas a três tipos de tratamentos: o recozimento e os tratamentos de superfície a quente e a frio. No recozimento as garrafas são reaquecidas e, em seguida, arrefecidas progressivamente num forno-túnel denominado Arca de Recozimento. Este processo é um tratamento térmico a que são submetidas todas as embalagens com a finalidade de lhes conferir características de resistência, de forma a diminuir a ocorrência de microfissuras, pois ocorre um equilíbrio nas tensões internas existentes, pela reorganização molecular do vidro. O tempo deste tratamento é diretamente proporcional à espessura do vidro. Os tratamentos de superfície são aplicações de substâncias nas superfícies da garrafa, interna ou externa ou a ambas. Estes tratamentos podem ser a quente e/ou a frio e destinam-se a melhorar a durabilidade da superfície, a diminuir o atrito ou a alcalinidade. Antes da entrada na arca de recozimento, é feito o tratamento a quente pela pulverização de compostos metálicos de cloreto de estanho ou de titânio que formam uma camada protetora na superfície do vidro. Quando saem da arca de recozimento, é aplicado o tratamento a frio por vaporização ou aplicação de uma emulsão líquida de ácido oleico ou de polietileno com o objetivo de reduzir o atrito entre as garrafas, conferindo lubrificação ao vidro.^{12,14}

Depois do tratamento de superfície, e com o intuito de garantir a qualidade das garrafas, estas são conduzidas a uma inspeção automática para eliminar garrafas com defeitos. Esta inspeção ocorre pelo uso de um feixe luminoso para detetar defeitos impercetíveis a olho nu. Todas as embalagens de vidro encontradas com pelo menos um parâmetro fora da especificação são consideradas inaceitáveis e automaticamente rejeitadas, partidas e reaproveitadas como casco para a formação de novas garrafas.¹³

Antes de serem expedidas, as garrafas são paletizadas (Fig. 2.4) conforme o pedido do cliente. Uma vez formada a paleta, esta é totalmente coberta com uma capa de plástico, para proteger o produto durante a manipulação nas empilhadoras, o transporte e o armazenamento.¹³



*Figura 2.4 Processo de paletização das garrafas de vidro.*⁶⁰

2.1.2. Garrafas de vidro

A norma NP-3548 destina-se a definir alguns termos utilizados na indústria do vidro de embalagens nas áreas de nomenclatura (Fig. 2.5), especificações técnicas e defeitos do vidro de embalagem. As especificações técnicas de uma embalagem de vidro são definidas através das suas características visuais (a cor da garrafa), dimensionais e mecânicas. As dimensões focadas neste trabalho são as garrafas com capacidade útil de 25 cL e 33 cL. As propriedades mecânicas podem ser definidas como a medida da capacidade de resistência à quebra e são controladas através de fatores como a resistência à pressão interna, choque térmico, carga vertical e impacto que irão ser abordados posteriormente.¹⁴

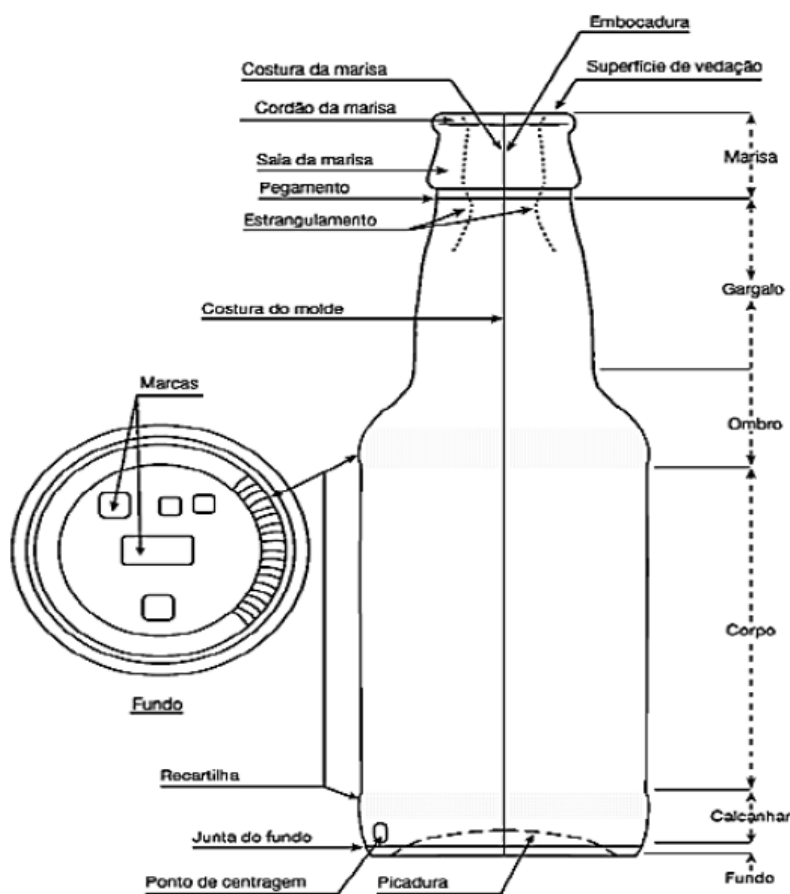


Figura 2.5 Nomenclatura utilizada para as garrafas de vidro.¹⁴

Segundo a ficha técnica de cada tipo de garrafa, as garrafas com uma capacidade útil de $33,0 \pm 0,7$ cL apresentam uma capacidade total de 34,6 cL e devem apresentar um espaço-de-cabeça de 4,6% enquanto que as que apresentam uma capacidade útil de $25,0 \pm 0,6$ cL apresentam uma capacidade total de 26,5 cL o que resulta num espaço-de-cabeça de 6%.

Para além disto, a espessura mínima da parede das garrafas quer de 33 quer de 25 deve ser 1 mm e a resistência ao impacto em garrafas TP deve ser superior a 90 cm/s medidos nos 2 pontos de contacto (ombro e calcânhar).

2.1.3. Relação entre o vidro e a cerveja

O vidro é um dos principais materiais para o acondicionamento da cerveja na Unicer, sendo utilizadas cerca de 248 mil garrafas em todas as linhas por hora. Esta elevada utilização deve-se às qualidades do vidro em relação à proteção do produto. Como é um material inerte, não ocorrem reações com o seu conteúdo, evitando a formação de

compostos indesejáveis que poderiam alterar as características organoléticas da cerveja. Este tipo de embalagem é também impermeável a gases e à água, tornando-o ideal para o armazenamento da cerveja por longos períodos de tempo. Para além disso, o vidro de cor âmbar, verde ou preto, é capaz de filtrar a luz UV, minimizando a alteração da qualidade da cerveja.^{11,13}

2.2. Cerveja

A cerveja é o produto mais comercializado pela Unicer, sendo a Super Bock a cerveja portuguesa mais vendida no mundo.

As principais matérias-primas utilizadas para preparar cerveja são água, cevada, lúpulo e levedura. A qualidade destes ingredientes é fundamental para um produto final com boa qualidade.¹⁵ A água, o principal componente da cerveja, tem de ser potável e livre de patogéneos.¹⁶

A cevada é o segundo ingrediente mais importante para a produção da cerveja. Durante a sua germinação artificial produz enzimas e outros componentes que auxiliam o processo de produção de cerveja. O amido é o componente do grão mais importante para os cervejeiros, sendo constituído por amilopectina e amilose. Ambas são constituídas por resíduos de glucose, estando na amilose ligados por ligações α -1,4 e na amilopectina por ligações α -1,4 e ramificações por ligações α -1,6. No mosto, a maltose, dissacarídeo formado pela ação da α -amilase na hidrólise das ligações α -1,4 do amido, é o açúcar mais abundante, aproximadamente 70% do total dos açúcares fermentáveis. A maltose é hidrolisada pela maltase em glucose, o açúcar consumido em primeiro lugar pela levedura na fermentação alcoólica.^{15,16}

O lúpulo é uma planta que pertence à família *Cannabaceae*. É a partir desta matéria-prima que a cerveja adquire a sua amargura e o seu aroma característico. Os constituintes do lúpulo mais importantes para a cerveja são resinas, óleos essenciais (contribuem para o aroma) e polifenóis. Um dos principais constituintes do lúpulo é a humulona, encontrada nas glândulas de resina das flores femininas do lúpulo. Este composto isomeriza durante a fervura do mosto e os produtos da isomerização são os compostos que mais contribuem para a amargura da cerveja. Como estes compostos são agentes tensioactivos, promovem também a estabilidade da espuma da cerveja. A quantidade e composição dos polifenóis

dependem do tipo de lúpulo que é adicionado e a sua importância reside nas suas propriedades antioxidantes.^{16,17}

A levedura, necessária para que ocorra a fermentação alcoólica, usada pelos cervejeiros é a *Saccharomyces*. A sua propagação adequada e uma rápida fermentação são os fatores essenciais para a boa qualidade da cerveja. A levedura deve apresentar alta viabilidade (razão entre número de células mortas e vivas) e vitalidade (características fisiológicas das células vivas). O mosto é a solução utilizada pela levedura para o seu crescimento devido à sua constituição em hidratos de carbono na forma de açúcares fermentáveis e nitrogénio para a síntese de proteínas.^{15,16} O zinco é essencial para o funcionamento das enzimas da levedura, principalmente a álcool desidrogenase, e para a síntese de proteínas, sendo por isso normalmente adicionado ao mosto.^{17,18} Durante a fermentação, podem ser utilizadas diferentes estirpes de levedura e, dependendo do seu comportamento, podem-se distinguir dois tipos de cerveja: cervejas *Ale* no caso de fermentação em que a levedura fica no topo o fermentador (*Saccharomyces cerevisiae*) ou cerveja *Lager*, no caso de fermentação em que a levedura fica no fundo do fermentador (*Saccharomyces calshbergensis*).¹⁷ Existem vários fatores que diferem os dois tipos, como a utilização da rafinose e a temperatura da fermentação. A rafinose é um trissacarídeo composto por frutose, glucose e galactose. Nas *Lager* todos os açúcares são utilizados na fermentação. No entanto, nas *Ale*, como as leveduras não têm a enzima α -galactosidade, a ligação glicosídica entre a galactose e a glucose não se cliva e assim só a frutose é utilizada.¹⁷ Em relação à temperatura utilizada para a fermentação nas *Ale* a temperatura varia entre os 16° e os 24°C e nas *Lager* entre os 5° e os 14°C.¹⁶ Assim a taxa de fermentação das *Ale* é inferior à das *Lager*.^{16,17}

2.2.1. Processo de produção da cerveja

O processo de produção de cerveja (Fig. 2.6) envolve a extração e hidrólise dos hidratos de carbono da cevada que origina uma solução de açúcares e nutrientes essenciais para o crescimento da levedura, o mosto. As alterações biológicas mais significativas na produção de cerveja são catalisadas pelas enzimas produzidas pela cevada, durante a maltagem, e pela levedura.

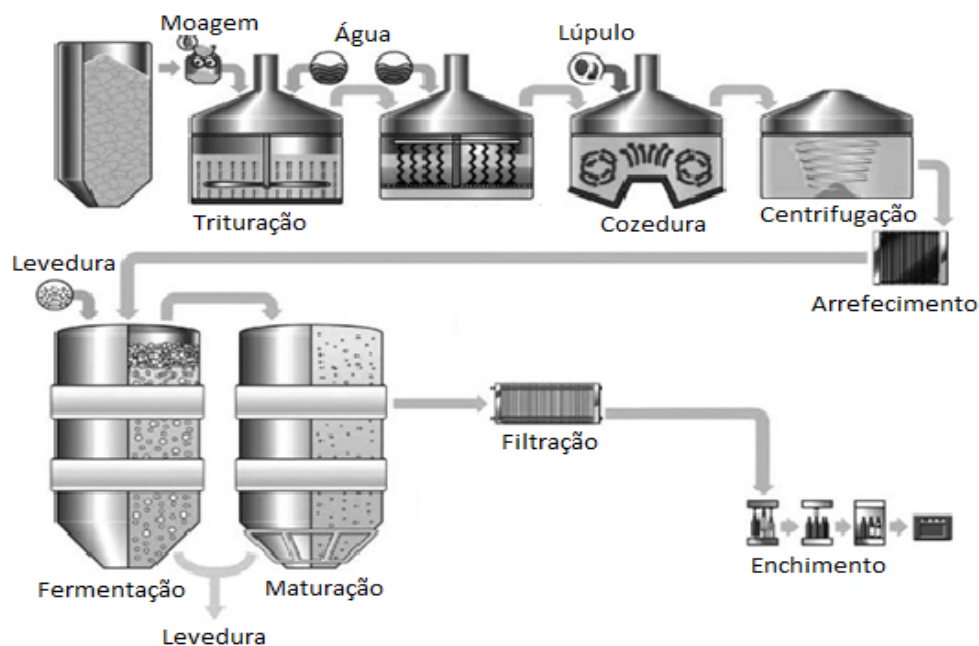


Figura 2.6 Imagem esquemática do processo produtivo da cerveja. Adaptado de Preedy.¹⁶

A maltagem é o primeiro passo para a produção de cerveja e consiste na conversão da cevada em malte. Primeiro ocorre a humidificação da cevada para esta iniciar a germinação sob condições controladas que leva à produção de enzimas responsáveis pela hidrólise das macromoléculas e a modificações estruturais. A germinação ocorre entre 24 h e 48 h e, em seguida a temperatura é aumentada o que leva ao fim da germinação e à produção de compostos responsáveis pela cor e sabor formando de diferentes tipos de malte.^{15,19,20} O malte Pilsner, utilizado nas cervejas claras, é obtido a partir de cevada com uma baixa porção proteica e não é atingida uma temperatura superior a 85 °C. Para a produção do malte caramelo a temperatura atingida não passará dos 150 °C para que ocorra a caramelização dos compostos o que auxilia na intensificação do aroma e sabor. O malte chocolate é produzido com temperaturas que podem atingir os 190 °C e tem de ser utilizado em pouca quantidade, até 2% do malte total utilizado devido à intensidade de sabor e aroma, apenas para dar a cor escura ao produto final.¹⁷

Quando o malte está formado é necessário convertê-lo em mosto que, como já referido anteriormente, será o substrato da levedura para que ocorra a fermentação alcoólica. Para que esta conversão ocorra, é necessário cumprir uma série de passos que vão colmatar na libertação das moléculas presentes no malte. Este processo inicia-se pela moagem dos grãos de malte para facilitar a extração dos açúcares e segue-se a sua trituração. O malte moído deverá ser conduzido para uma cuba de empastagem onde ocorre a sua mistura com

água quente para a estimulação da ação das enzimas responsáveis pela hidrólise de proteínas e pela conversão de amido em açúcares fermentáveis. Filtra-se o mosto para obter o extrato fermentável e coloca-se a solução resultante em ebulição enquanto se adiciona o lúpulo. Este passo irá levar à esterilização, extração e isomerização dos α -ácidos presentes no lúpulo, inativação de enzimas, formação de compostos responsáveis pela cor e pelo aroma, remoção de aromas voláteis indesejáveis, acidificação do lúpulo e evaporação da água. Para além de se adicionar lúpulo, também se poderão adicionar xaropes, conforme o tipo de cerveja, para aumentar o teor de açúcares ou alterar outras características importantes do mosto. De seguida, realiza-se uma centrifugação para separar o mosto dos componentes sólidos sedimentados e o arejamento desta solução. Como o mosto ainda se encontra quente é necessário arrefecê-lo de modo a que a levedura tenha as condições adequadas para o seu desenvolvimento. Esta etapa do processo deverá ocorrer em condições de assepsia, isto é, não poderá haver contacto com elementos que poderão contaminar o mosto. Assim, também o arejamento do mosto deverá ser realizado com oxigénio puro ou ar esterilizado necessário também para a multiplicação rápida da levedura.^{15,19}

O próximo passo é a fermentação alcoólica, o principal processo metabólico que ocorre na produção de cerveja, que consiste numa conversão química dos açúcares fermentáveis presentes no mosto em etanol e dióxido de carbono (CO_2), pela ação da levedura adicionada ao mosto arrefecido, em anaerobiose. Primeiro o piruvato, produto da glicólise, sofre uma descarboxilação pela ação da enzima piruvato descarboxilase, libertando o dióxido de carbono, que se acumula nas características bolhas da cerveja, e acetaldeído. Este aldeído sofre uma redução, havendo a oxidação do NADH a NAD^+ e forma-se o etanol pela ação da enzima álcool desidrogenase. (Fig. 2.7).¹⁵

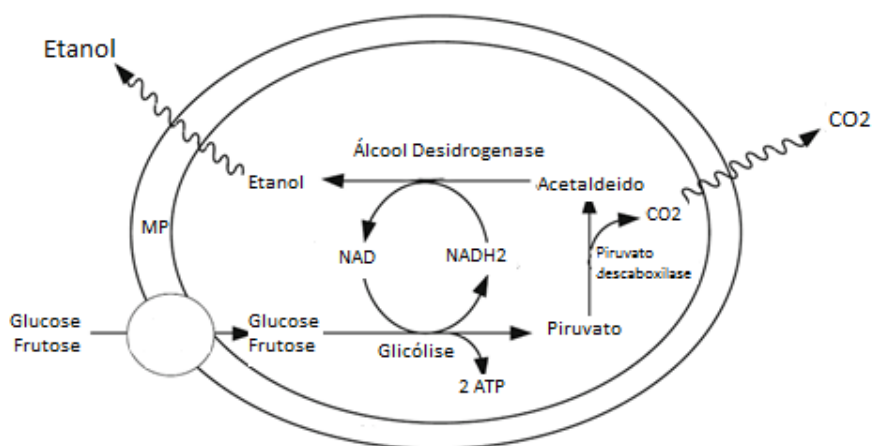


Figura 2.7 Esquema simplificado da fermentação alcoólica na levedura. MP, membrana plasmática. Adaptado de Hofrichter.

Para além destes produtos principais, etanol e CO₂, são formados outros produtos metabólicos, que são importantes para as características do produto final, e vão depender das matérias-primas utilizadas e da estirpe de levedura utilizada na fermentação. Alguns destes compostos são: álcoois de cadeia longa, ésteres e dióxido de enxofre (SO₂). Os álcoois, como o isobutanol, vão influenciar fortemente o sabor do produto final, os ésteres, como o acetato de etilo, são os principais componentes no aroma, dando um aroma frutado e o SO₂ é um antioxidante natural. A produção destes produtos está dependente da quantidade de CO₂ no meio, havendo uma menor produção quando os níveis de carbonatação são elevados.^{15,19}

Este processo de fermentação ocorre em cubas fermentação que deverão ser fabricadas num material que não seja corroído pelo mosto, cerveja ou soluções de higienização, permitir que a fermentação, maturação e estabilização da cerveja decorram com as temperaturas programadas, permitir a recolha do CO₂ libertado, bem como da levedura sedimentada. O CO₂ recolhido será utilizado posteriormente para afinar os seus níveis na cerveja finalizada.¹⁸

O passo seguinte é a maturação em que se armazena a cerveja em tanques para ocorrer a sedimentação da levedura, ajuste dos níveis de CO₂, melhoria da estabilidade coloidal e da espuma, remoção de compostos indesejáveis como os aldeídos pelas bolhas de CO₂, fermentação dos açúcares remanescentes pela levedura, ajuste da cor e da amargura da cerveja. De seguida, ocorre a filtração da cerveja, a estabilização biológica e a pasteurização do filtrado para remoção de microrganismos indesejáveis.^{15,19}

Na Unicer, a secção de produção subdivide-se nas unidades de fabrico e adega. Na área de fabrico procede-se à moagem do malte e cevada e ao processamento de matérias-primas para fabricação do mosto. Na adega realiza-se o arrefecimento do mosto, fermentação, filtração e tratamento da levedura. Terminado o processo produtivo a cerveja poderá ser encaminhada para as linhas de enchimento e acondicionada de acordo com o vasilhame pretendido.

2.2.1.1.Cerveja sem álcool

Na Super Bock sem álcool o mosto é semelhante ao da Super Bock original, mas as temperaturas do seu tratamento são alteradas de forma a conter uma menor quantidade de açúcares fermentáveis e também tem uma menor quantidade de lúpulo.²¹ O álcool

produzido pela fermentação é removido por osmose reversa, onde a cerveja passa por um filtro com poros onde só o álcool, água e alguns ácidos voláteis conseguem atravessar e de seguida faz-se uma destilação de forma a separar o etanol dos restantes componentes da solução. A água e os ácidos resultantes serão novamente adicionados à cerveja.¹⁶ Esta cerveja possui um teor em álcool menor ou igual a 0,5 % vol.²¹

2.2.1.2.Cerveja preta

As cervejas pretas provêm do malte torrado. Este malte é produzido quando submetido a elevadas temperaturas, superiores a 95°C, e exposto a oxigénio, que juntamente com os açúcares fermentáveis e os aminoácidos presentes vão potenciar a ocorrência da reação de Maillard.^{20,22,23} A reação de Maillard inicia-se pela condensação de uma amina primária de uma proteína ou um aminoácido com o grupo carbonilo de um açúcar formando o produto de Amadori, um intermediário estável. Estes compostos de Amadori hidrolisam formando intermediários reativos e compostos voláteis que irão contribuir para o sabor e, por último são produzidas as melanoidinas responsáveis pela cor do produto. A quantidade produzida destes produtos irá depender dos compostos iniciais e da temperatura a que são submetidos.^{14,26} A Super Bock Stout é uma cerveja preta produzida com uma mistura de malte Pilsen, malte de caramelo e malte de chocolate e onde é adicionado uma maior quantidade de lúpulo.²⁰

2.2.2. Processo de enchimento da cerveja

Esta é a última fase antes do produto estar finalizado e pronto para consumo, onde a cerveja é acondicionada em embalagens primárias como garrafas de vidro, lata ou barril. A Unicer, para o acondicionamento da cerveja, utiliza as garrafas de vidro e barril possuindo seis linhas de enchimento classificadas conforme a sua tara (perdida ou retornável) e tipo de vasilhame. Na tabela 2.2 pode-se verificar as características de cada linha de enchimento.

Tabela 2.2 Linhas de enchimento da Unicer Bebidas, SA

Tipo de linha	Linha	Tara	Capacidade (L)
Dedicada	2	Garrafa TP	0,20; 0,25; 0,33
	3	Garrafa TR	0,20; 0,25; 0,33
	6	Garrafa TP	0,25; 0,33; 0,50; 1
	4	Barril TR	30; 50
	7	Barril TP	5; 10; 20
Mista	5	Garrafas TP e TR	0,20; 0,25; 0,33

As linhas dedicadas são as que enchem apenas um tipo de tara enquanto a mista enche os dois tipos. A TP refere-se às garrafas vindas do fornecedor enquanto que a tara retornável (TR) refere-se às garrafas vindas do ponto de venda do consumidor. Estes dois tipos de taras apresentam diferenças em três pontos do processo de enchimento: 1) na despaletização, as TP são retiradas das paletes enquanto as TR são retiradas das grades; 2) no processo de higienização, as TR irão necessitar de uma lavagem extra para retirar toda a sujidade incluindo os rótulos enquanto que as TP só necessitam de um sopro para retirar algum vestígio existente no interior da garrafa; 3) no embalamento das embalagens secundárias e terciárias pois as TR terão de ser condicionadas novamente em grades enquanto que as TP serão colocadas noutra tipo de embalagem secundária (embalagens para conter e proteger as embalagens primárias) como *packs* (conjunto de seis ou dez garrafas unidas por cartão) ou caixas de cartão. Neste trabalho será focado o processo nas linhas de garrafa TP pois são as de interesse para a análise das quebras das garrafas durante o armazenamento.

O primeiro passo da linha TP é a despaletização onde as garrafas TP são transportadas, por uma despaletizadora, das paletes para a linha de enchimento. Na linha, passam por um inspetor de garrafas vazias de forma rejeitar qualquer garrafa que apresente algum tipo de contaminação física ou defeito nas especificações técnicas. Este equipamento contém câmaras de alta resolução capazes de detetar defeitos no fundo, bocal e na parede lateral da garrafa através da comparação com imagens recolhidas de padrões.

De seguida, ocorre a sopragem, o enchimento e a capsulagem. Estes equipamentos estão todos aglomerados, ou seja, não existe contacto da cerveja com o meio exterior para garantir a qualidade do produto final. Esta fase inicia-se por uma pré-evacuação onde é

injetado um sopro de ar na garrafa que por efeito da gravidade faz com que qualquer impureza saia do seu interior. No enchimento, a primeira etapa consiste na remoção de todo ar das garrafas e, para isso, é adicionado o CO₂ de modo a não ficar nenhum oxigênio no interior da garrafa e para que esta e o tanque de CO₂ fiquem com a mesma pressão para adquirir velocidade de fluxo.^{13,27}

O enchimento inicial deve ser feito de forma lenta para não ocorrer formação de espuma, aumentando a velocidade até atingir o gargalo. Aqui o gás de retorno é cortado para que a velocidade diminua. A quantidade de cerveja adicionada é determinada por nível, ou seja, pela altura da cânula que entra na garrafa durante o enchimento. Atingida a quantidade pretendida, a válvula da cerveja fecha e a do gás de retorno abre para que a pressão na garrafa baixe, evitando a formação de espuma.¹³

Após o enchimento, a garrafa é retirada do enchedor e encaminhada para o capsulador. Antes de ser colocada a cápsula, é necessário eliminar o ar presente no espaço-de-cabeça (espaço vazio existente entre o líquido e a cápsula) para prevenir a entrada do oxigênio durante a colocação da cápsula. Um dos métodos utilizados é a libertação de um jato de água que obriga a cerveja a “espumar”, impedindo a acumulação de oxigênio no espaço-de-cabeça. Assim, há um menor risco de desenvolvimento de microrganismo e de oxidação da cerveja para que esta não perca as suas propriedades físicas e/ou organoléticas.¹³

No final existe uma inspeção de nível de enchimento, ou seja, verifica-se se o espaço-de-cabeça está dentro dos limites estabelecidos, e de presença de cápsula e as garrafas conformes seguem para a pasteurização. A pasteurização é um tratamento térmico que permite a redução de microrganismos no produto final, aumentando o tempo de prateleira, sem afetar negativamente as propriedades organoléticas da cerveja. Consiste no aquecimento da bebida através de jatos de água quente ao longo do pasteurizador por um determinado período de tempo e no seu arrefecimento de forma gradual de forma a evitar o choque térmico e o rebentamento da embalagem. Todo o processo realiza-se dentro do pasteurizador.¹³ As unidades de pasteurização (UP), caracterizam-se pelo tempo e temperatura a que as garrafas estão expostas no pasteurizador, como é visível na equação 2.1, e estão padronizadas conforme o tipo de cerveja que a garrafa possui.²⁸ Uma UP define-se pela exposição da garrafa a 60° por 1 minuto.²⁹

$$UP = t(\text{min}) \times 1,389^{(T(^{\circ}\text{C})-60)}$$

Equação 2.1 Equação para definir as unidade de pasteurização de cada tipo de cerveja.²⁸

Quando saem do pasteurizador as garrafas são secas por um secador e seguem para a rotuladora, que possui mecanismo rotacional para a colocação do rótulo, contrarrótulo e gargantilha de forma a identificar o produto e informar o consumidor.¹³ À saída da rotuladora as garrafas são novamente inspecionadas quanto à presença de rótulo, contrarrótulo e gargantilha. Neste ponto as garrafas estão finalizadas e prontas para serem acondicionadas nas embalagens secundárias.

Existem vários tipos de embalagens secundárias (caixa, *shrink*, ...) e a sua escolha é feita conforme o produto produzido e o mercado a que se destina. Para o estudo a desenvolver serão analisados os *packs* de *shrink* de seis ou dez garrafas que são aglomerados em conjuntos de quatro e envolvidos em filme retrátil formando o tabuleiro. A análise irá ser feita somente neste tipo de embalagem secundária pois nas caixas não é possível identificar quebras sem danificar as paletes prontas a serem carregadas.

As embalagens secundárias são paletizadas de acordo com a matriz de paletização e envoltas em filme estirável. A matriz é constituída por duas distribuições de embalagens exatamente iguais, invertidas a 180° (Fig. 2.8). Este esquema possibilita o travamento dos tabuleiros quando empilhados, aumentando a sua estabilidade.

Depois da palete formada, e dependendo da linha de enchimento utilizada, esta pode ir diretamente para o armazém automático por uma plataforma elevatória, ou é transportada por empilhadores.



Figura 2.8 Esquema de paletização a 180°.

2.3. Análise fratográfica às garrafas de vidro

Apesar do controlo feito às garrafas ao longo dos vários processos a que são submetidas, é preciso ter em conta que estas vão sofrendo danos que, apesar de não resultarem numa quebra imediata, vão reduzindo a resistência da sua superfície.

Uma fratura na garrafa ocorre quando na presença de uma microfissura invisível a olho nu, a carga, ou seja, a força aplicada na superfície da garrafa é superior à suportada. É aplicada uma tensão suficientemente elevada que leva a uma propagação das fissuras originando quebras. A partir do ponto de origem, a propagação das fissuras é determinada pela distribuição das tensões.^{22,23}

A análise fratográfica é feita a estas quebras baseando o seu estudo nos padrões de fratura, com o objetivo de identificar a origem e a causa da fratura. A origem da fratura pode ser encontrada na superfície exterior (mais comum) ou no interior.^{23,30}

Na linha de enchimento decorrem os processos onde as garrafas estão mais sujeitas a diferentes tipos de cargas sendo estas: pressão interna, carga vertical, choque térmico e impacto (Fig. 2.9) e, se a garrafa estiver fragilizada, será onde há um maior número de fraturas.²²

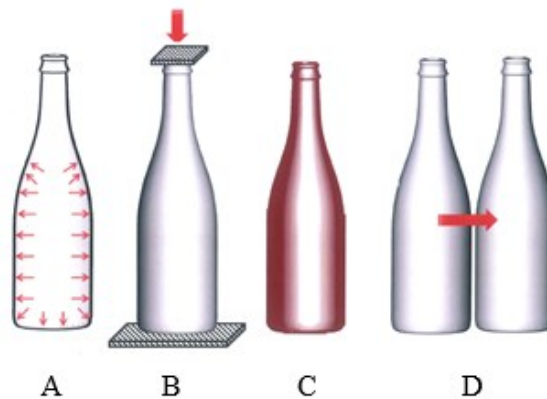


Figura 2.9 Esquema dos tipos de fratura mecânicas existentes. A- Pressão interna; B-Carga vertical; C-Choque térmico; D-Impacto.²³

Estas quebras, por falha mecânica, são as mais comuns, mas também podem existir quebras por fadiga. Neste caso, a fratura resulta de uma microfissura da rede amorfa do vidro sódico-cálcico devido à interação da humidade (água), presente na atmosfera, com o vidro em tensão como representado na figura 2.10.³¹

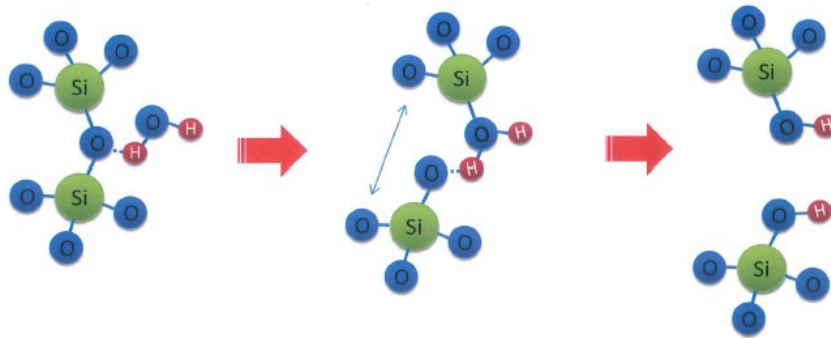


Figura 2.10 Ilustração da reação química de uma fratura por fadiga da rede amorfa do vidro.⁴¹

No processo de formação do vidro existem processos executados incorretamente que podem levar à fragilidade das garrafas, como alterações na quantidade de vidro na gota que irá formar a pré-forma ou a presença de inclusões na superfície do vidro. Estas inclusões provêm de uma separação magnética deficiente do vidro reciclado. Este vidro reciclado, antes de ser adicionado à mistura, é limpo de rótulos e sofre uma separação magnética, mas nem sempre é 100% eficiente o que resulta em garrafas com fragmentos incorporados, chamadas de inclusões, que as tornam mais suscetíveis a fraturas. Estes fragmentos podem ser pedras, que causam stress à sua volta devido aos diferentes coeficientes de expansão, areias ou material embutido na moldação que podem estar presentes na superfície interna ou externa.³²

2.3.1. Pressão interna

A pressão interna existente nas embalagens alimentares está diretamente relacionada com os produtos líquidos gaseificados, sendo que a cerveja contém CO_2 dissolvido que faz com que se desenvolva esta pressão na garrafa de vidro selada. Esta pressão deriva dos choques das moléculas de gás com as paredes da garrafa onde se encontram e pode ser definida como a razão entre o somatório das forças de todas as moléculas e a área da superfície interna do vasilhame. Assim, sendo a força exercida pelas moléculas constante quanto maior a capacidade da garrafa menor será a pressão exercida pelo mesmo volume de gás.^{10,13,33}

A resistência à pressão interna define-se como o valor máximo da pressão hidráulica uniformemente exercida na superfície interna da embalagem a que a garrafa resiste sem quebra causada pelo produto. As fraturas resultantes deste tipo de carga propagam-se

segundo o eixo vertical da garrafa com ramificações simétricas até ao rebentamento da garrafa (Fig. 2.11).^{14,30}

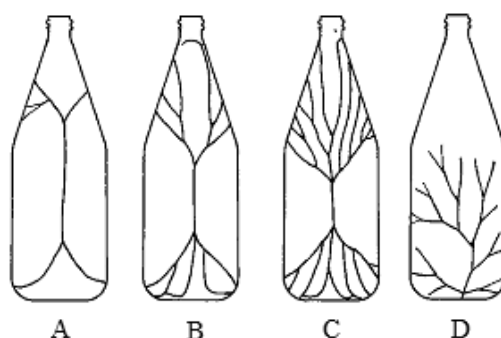


Figura 2.11 Exemplos de padrões de fratura resultante de pressão interna. A, B e C - Fratura com origem na parede lateral com aumento da pressão; D – fratura com origem no fundo³⁰

Esta carga está dependente de fatores que podem estar relacionados com a composição do produto (quantidade de CO₂ dissolvido), o espaço-de-cabeça (volume livre existente entre o produto contido na embalagem e o topo da embalagem), a pasteurização, a pressão de enchimento e as condições de armazenamento. Podem também estar relacionadas com a garrafa, dependendo da espessura e distribuição do vidro, do formato da garrafa e do estado da superfície.^{22,34}

Segundo a norma NP-3552, as garrafas submetidas a ensaios de pressão, com um nível de CO₂ entre 2 g/L e 6 g/L devem suportar uma pressão mínima de 10 bar/min.³⁵

2.3.1.1. Variação do CO₂ com o espaço-de-cabeça e temperatura

A adição de CO₂ a produtos líquidos como a cerveja fornece-lhes características típicas como a sua efervescência. A quantidade de CO₂ usado e o seu método de introdução depende do tipo de produto que se pretende, mas, no caso da cerveja, esta é parcialmente carbonada durante a fermentação alcoólica e novamente antes do engarrafamento.³⁷

Segundo a Lei de Henry, existe um equilíbrio entre a solubilidade do gás num líquido e a pressão parcial do gás no espaço-de-cabeça. Como é visível na fórmula $C=kP_{gás}$, onde C representa a solubilidade do gás, k a constante de Henry e P a pressão parcial do gás, a quantidade de gás dissolvido na cerveja é diretamente proporcional à concentração do gás no espaço-de-cabeça. Assim, a concentração de CO₂ dissolvido irá depender do volume de

líquido na garrafa, ou seja, um menor espaço-de-cabeça irá originar uma maior pressão de gás e assim a cerveja ficará com uma maior quantidade de CO_2 dissolvido. No entanto, a solubilidade de CO_2 na cerveja é inversamente proporcional à temperatura, isto porque, um aumento da temperatura irá levar a um aumento da energia cinética das moléculas do gás fazendo com que seja facilitada a sua passagem da fase líquida para a fase gasosa, ou seja este equilíbrio é atingido mais rapidamente.^{18,33,36} Em consequência destes fatores, o processo de enchimento ocorre a baixa temperatura e alta pressão para que haja um aumento da solubilidade do CO_2 e assim uma perda menor para a atmosfera.³⁷

Um dos fatores que pode levar à fratura da garrafa de vidro por pressão interna será o nível de CO_2 dissolvido ser superior ao suportado pela resistência da garrafa. Uma maior quantidade de CO_2 leva a uma maior pressão pois há um maior número de moléculas a chocarem com a superfície interna da garrafa. Se a este fator se juntar um aumento da temperatura, maior será a pressão gerada pelo conteúdo da garrafa pois há uma maior pressão no espaço-de-cabeça da garrafa devido à diminuição da solubilidade do gás (Fig. 2.12). Assim, nas cervejas armazenadas a uma temperatura ambiente e, tendo em conta que a quantidade de CO_2 dissolvido deve ser cerca de 5 g/L, a pressão ideal deverá ser entre 2 e 3 bar.^{10,33,37}

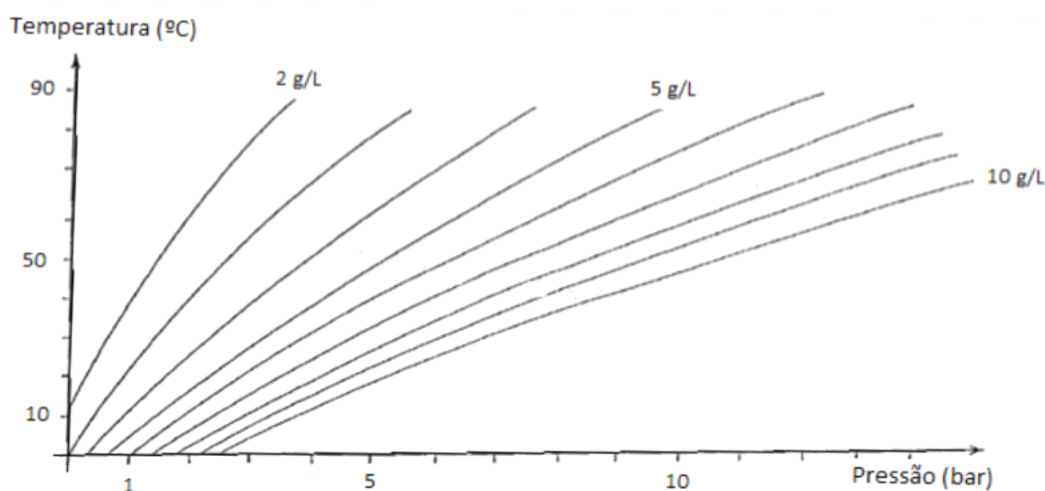


Figura 2.12 Variação da pressão interna com a temperatura e o nível de CO_2 dissolvido com um espaço-de-cabeça constante. Adaptado de American Glass Research.³⁴

2.3.2. Carga vertical

A carga vertical pode estar relacionada com o enchimento, a capsulagem ou o empilhamento na paletização, podendo as quebras ser prevenidas pelos tratamentos de

superfície no momento de formação da garrafa. Em garrafas com capacidade menor, a tensão criada pela carga vertical irá ser maior pois há menor quantidade de vidro para suportar. Este tipo de carga caracteriza-se por fragilidades a nível do ombro ou pela quebra do calcanhar (Fig. 2.13).^{22,38}



*Figura 2.13 Exemplos de padrões de fratura resultantes de carga vertical.*³⁸

2.3.3. Choque térmico

O choque térmico é definido como uma variação brusca de temperatura e, apesar do vidro sódico-cálcico poder ser usado como um recipiente alimentar, não consegue suportar estas alterações sem fraturar ou quebrar.¹⁰ Assim, a resistência ao choque térmico é o valor máximo da variação térmica brusca a que a embalagem resiste sem quebra. Esta carga nas garrafas pode ocorrer quando, no enchimento, a cerveja está a uma temperatura superior ao exterior da garrafa, ou seja, enchimento a quente, com a esterilização do produto ou com o pulverizador de revestimento na produção da garrafa. Normalmente apresenta-se como um único raio que se prolonga ao longo da parede vertical (Fig. 2.14).^{14,39,40}



*Figura 2.14 Padrão de fratura resultante de choque térmico.*³⁰

O vidro é caracterizado por ter um baixo coeficiente de condutividade e um elevado coeficiente de expansão térmica, o que leva à dilatação ou expansão quando submetido a elevadas temperaturas. Um aumento de temperatura leva ao aumento do grau de agitação

das moléculas e conseqüentemente ao aumento da sua distância média. Estas alterações vão causando desgaste na superfície da garrafa, fragilizando-a.³⁹

Segundo a norma NP-3552, as garrafas quando submetidas a um diferencial de 40°C entre o banho quente e o frio não devem apresentar danos visíveis nem quebrar.³⁵

2.3.4. Impacto

O impacto é a carga que gera um sistema de tensões mais complexo. Ocorre quando uma garrafa colide com outra garrafa ou um objeto duro e origina uma fratura superficial ou profunda em forma de estrela ou de borboleta. Em resposta a este impacto origina-se uma segunda tensão que origina uma deformação da superfície interna em forma de dobradiça (Fig. 2.15). As fissuras resultantes da dobradiça propagam-se até à zona de origem e causam a quebra da garrafa.^{13,14,30}

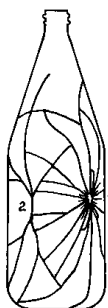


Figura 2.15 Padrão de fratura resultante de impacto. 1, Ponto de impacto; 2, Dobradiça.³⁰

Este tipo de carga encontra-se relacionada com a velocidade na linha de enchimento, a massa das garrafas ou o acondicionamento em embalagens secundárias sem divisórias. A força de impacto aumenta com o aumento da velocidade na linha de enchimento, o aumento da rigidez da parede (o ombro e o calcanhar são as zonas mais rígidas) e aumento da massa. Ou seja, a força de impacto vai ser superior em garrafas cheias e com maior capacidade.^{22,41}

2.4. Objetivo

O principal objetivo da presente dissertação é a redução das quebras em produto acabado, avaliando as suas possíveis causas. Estas podem estar diretamente relacionadas, como o impacto ou a carga vertical, ou indiretamente como a pressão interna exercida pelo

conteúdo das garrafas que as fragiliza, não resultando numa quebra direta. Como estratégia seguida, foram analisadas por análise fractográfica as quebras de forma a identificar a sua origem e foram determinados os parâmetros de pressão interna para verificar se este fator é a causa da fragilidade no vidro da garrafa. Alguma possível relação entre a composição química de cada tipo de cerveja e as suas respetivas incidências de quebra foi também avaliada.

3. Metodologias

Neste trabalho foram utilizadas garrafas Super Bock 25 cL e Super Bock 33 cL.

Na SB25 tem sido registado um número elevado de reclamações por parte de clientes, principalmente de mercado externo, de paletes de produto acabado com garrafa(s) partida(s). Este produto tem as seguintes características:

- Garrafa SB25 TP;
- Embalagem secundária *shrink* (SH) (Fig. 3.1);
- Enchimento nas linhas 2 e 6;
- Garrafas de diferentes fornecedores.



Figura 3.1 Pack exemplificativo de Super Bock 25cL com embalagem secundária shrink.

A análise de quebra da SB33 advém da necessidade de um estudo mais profundo destas, de forma a verificar se a alteração efetuada ao molde (aumento das zonas de contacto) obteve resultados positivos.

Este produto caracteriza-se por:

- Garrafa SB33 TP – Novo molde;
- Embalagem secundária SH (Fig. 3.2);
- Enchimento nas linhas 2 e 6;
- Garrafas do fornecedor A;
- Diferentes tipos de cerveja.



Figura 3.2 Pack exemplificativo de Super Bock 33 cL com embalagem secundária shrink.

3.1. Recolha das amostras

Depois de identificados os produtos a ser estudados, foi para criado um histórico de quebra para cada um. Para isso, visualizaram-se os tabuleiros de todos os lados da palete e foi desenvolvida uma folha de registo (Anexo 1) onde se anotou o produto, o lote e o número da palete, o fornecedor, o tipo de embalagem secundária, a existência ou não de quebra e, em caso positivo, a sua localização. O lote é um número identificativo do produto com o dia de produção e a linha de enchimento.

Em caso de quebra procedeu-se à recolha dos fragmentos de vidro para a análise fratográfica das garrafas partidas e também de 5 garrafas do mesmo *pack* para análise dos parâmetros de pressão interna. Anotou-se a posição da quebra na palete que se define pela fiada onde se encontra e pelo lado (L) da palete. As fiadas foram numeradas, iniciando-se em 1, no sentido ascendente da palete. Os lados foram definidos como:

- L800E (Fig. 3.3A)
- L1200E (Fig. 3.3B)
- L800 (Fig. 3.3C)
- L1200 (Fig. 3.3D)

“E” é indicativo do lado da palete onde se encontra a etiqueta identificativa da palete e a numeração corresponde às dimensões do estrado em milímetros (Fig. 3.3)

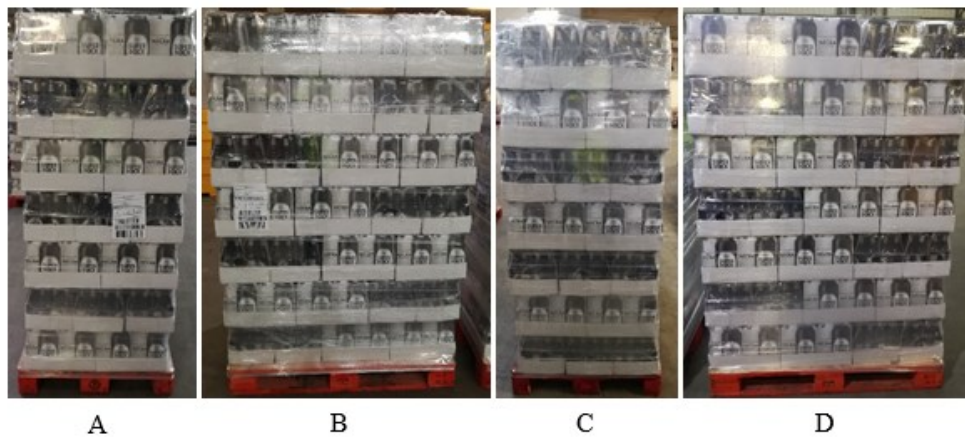


Figura 3.3 As quatro direções das paletes para identificação dos packs com quebra. A – L800E. B – L1200E. C – L800. D – L1200.

Posteriormente foi feito um desenho da matriz das paletes dos diferentes produtos, como demonstrado na figura 3.4 para identificação do local exato de quebra através dos dados recolhidos.

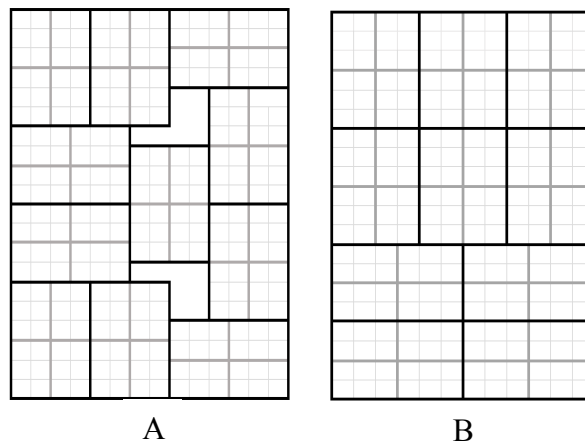


Figura 3.4 Imagem ilustrativa das matrizes das paletes para identificação das quebras. A - Palleta de SB25; B - Palleta de SB33.

3.1.1. Recolha dos estilhaços de vidro

Para se identificar a causa da quebra procedeu-se à recolha dos fragmentos de vidro de paletes com sinais de garrafa partida. As paletes que apresentavam sinais de garrafa partida foram colocadas num local amplo, cortou-se o filme estirável com x-ato e retiraram-se os tabuleiros até se atingir o que apresentava os sinais. Identificou-se a fiada e direção do tabuleiro e a posição da garrafa partida. Colocou-se o tabuleiro com quebra no chão, cortou-se toda a embalagem secundária, colocaram-se as luvas anti-corte e retirou-se o

máximo de estilhaços possíveis para um copo de plástico. Este foi etiquetado com a identificação da amostra e fechado com *para-filme* como visível na figura 3.5.



Figura 3.5 Exemplo de um copo com fragmentos de vidro de uma garrafa partida.

As inspeções e recolhas das amostras foram feitas no armazém automático, local onde se situa a zona de cargas e a zona de *picking* (zona onde é feita a preparação da encomenda para enviar aos clientes).

3.1.2. Análise fratográfica

Os copos previamente fechados e identificados foram entregues ao fornecedor de vidro tal como foram recolhidos. Os fragmentos de vidro enviados para o laboratório externo foram retirados dos copos de plástico e envolveu-se cada fragmento em filme estirável. De seguida envolveram-se todos os fragmentos em filme e identificaram-se as garrafas. As garrafas foram embrulhadas em papel reciclado e envolvida em plástico-bolha de forma a garantir que as amostras não se danificavam durante o transporte.

No total foram enviadas 21 amostras para análise no fornecedor e 5 amostras para o laboratório externo *American Glass Research* (AGR).

3.2. Análise do processo

Após caracterizados os problemas com a quebra das garrafas e criado um histórico destes, procurou-se identificar as suas possíveis causas, detalhadas no Diagrama de Causa – Efeito, exposto na figura 3.6.

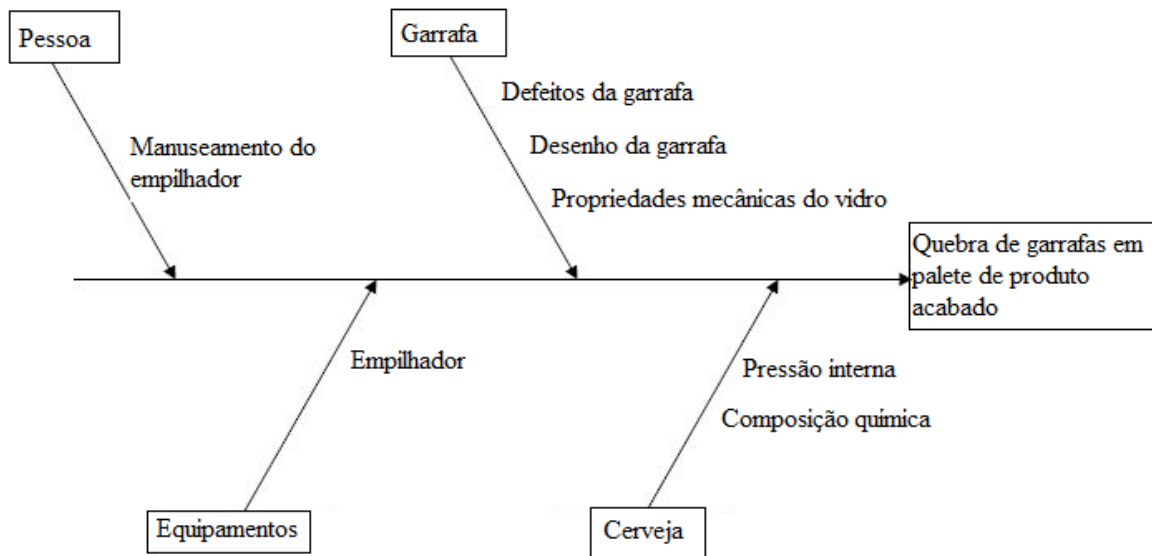


Figura 3.6 Diagrama de Causa-Efeito relativo à quebra de garrafas.

3.3. Plano de ações

Após realizada a análise fratógráfrica das quebras e assim conhecidas as possíveis causas da quebra de garrafas, foram executadas várias ações de modo a identificar aquelas que poderiam estar relacionadas com estas quebras.

3.3.1. Parâmetros da pressão interna

Para verificar se as garrafas se encontravam fragilizadas pela pressão interna exercida pela cerveja, avaliou-se o nível de CO_2 dissolvido e o espaço-de-cabeça (EC) das garrafas retiradas do mesmo *pack* das garrafas partidas. De cada *pack* foram retiradas 5 garrafas, estas foram pesadas e o valor obtido foi registado. De seguida, foi medida a quantidade de CO_2 dissolvido através do equipamento CarboQC ME (Anton Paar, Graz, Áustria). Este aparelho baseia o seu funcionamento no método da expansão múltipla de volume (MVE). Visto que o CO_2 pode estar dissolvido no líquido e no espaço-de-cabeça da garrafa é necessário existir um equilíbrio entre estas duas fases para os resultados serem reprodutíveis e bem definidos. Assim, para obter o equilíbrio a garrafa foi agitada suavemente 15 vezes na horizontal para assegurar que a transferência do CO_2 entre o líquido e o espaço-de-cabeça da garrafa é nulo.

Inicialmente foi colocada a amostra na base do equipamento (Fig. 3.7A) e fechou-se o escudo de proteção. De seguida, inseriu-se o tubo na amostra e o líquido é enviado para a

câmara de medição (Fig. 3.7B), com a ajuda do gás de arraste, o azoto. Fez-se a recolha de um volume de cerveja no mínimo de 100 mL. Depois da 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. Este equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa é garantido pelo agitador magnético de rotação rápida. Por fim, a câmara de medição de volume é novamente expandida e a pressão e temperatura são medidas novamente.⁴²



A



B

Figura 3.7 Aparelho CarboQC. A – Aparelho de medição dos níveis de CO₂; B – Câmara de medição e painel do CarboQC.⁴²

Para calcular o teor de CO₂, este foi medido a dois volumes de expansão diferentes na câmara de medição, a 10% e 30%. Se existir CO₂ e alguma percentagem de ar dissolvido na bebida (sendo o ar uma possível junção de oxigénio e nitrogénio), a segunda medição consegue eliminar as interferências existentes (Fig. 3.8). A diferença entre os resultados de equilíbrio da pressão, na primeira e na segunda expansão de volume da câmara foi usada para determinar a quantidade de ar dissolvida para posteriormente calcular e compensar o montante de ar dissolvido. Se os valores das duas medições forem iguais, significa que não existem outros gases dissolvidos e assim não será necessária correção do valor medido.⁴²

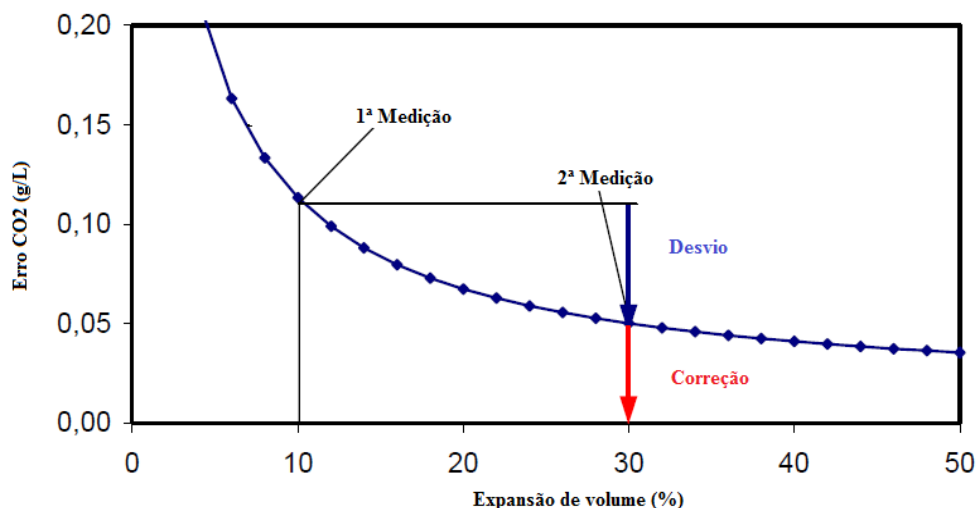


Figura 3.8 Correção feita para os níveis de CO₂ dissolvido quando há interferência de outros gases. Adaptado de Murer, G. & Gautsch, J.⁴²

O MVE baseia-se no facto da solubilidade de CO₂ em bebidas ser muito maior do que a do ar. Quanto menor a solubilidade de um gás num líquido, com o aumento do volume, menor é a pressão parcial do gás dissolvido no líquido. Portanto, ao expandir o volume da câmara de medição, a pressão parcial de ar diminui muito mais do que a de CO₂.⁴²

Ao longo das várias medições, uma amostra é substituída pela seguinte na câmara com o auxílio do agitador magnético. No início e no final da medição de todas as amostras é verificado o ponto zero com água da torneira.⁴²

Depois de retirar a garrafa do aparelho descartou-se o resto da cerveja e lavou-se o seu interior. De seguida, deixou-se secar de forma a não haver qualquer líquido no seu interior e são novamente pesadas pela mesma ordem e o valor é registado.

A partir da massa (M) das garrafas e da densidade (ρ) das diferentes cervejas é calculado o volume líquido (V_{liq}) (Eq. 3.1). A densidade de cada tipo de cerveja foi retirada do sistema SAP.

$$V_{liq}(mL) = \frac{M_{grf\ cheia}(g) - M_{grf\ vazia}(g)}{\rho (g/mL)}$$

Equação 3.1 Cálculo do volume líquido.

A partir do V_{liq} é calculado o espaço-de-cabeça através do volume total (V_{total}) da garrafa que se apresenta na ficha técnica (Eq. 3.2).

$$EC(\%) = \frac{V_{total}(mL) - V_{liq}(mL)}{V_{total}(mL)} \times 100$$

Equação 3.2 Cálculo do espaço-de-cabeça.

Estes procedimentos para a medição dos parâmetros da pressão interna foram repetidos nas amostras controlo. Neste caso, foram retiradas 5 amostras de produto de lotes nos quais não houve registro de quebras em armazém. Para além disto, consultaram-se os valores de UP's no sistema SAP para todos os lotes.

3.3.2. Teste de força de impacto

De forma a verificar a fragilidade do vidro das garrafas estas foram submetidas a um teste de impacto. Foram entregues ao fornecedor A 24 amostras de SB Original e 24 amostras de SB Stout, todas do mesmo lote, sendo utilizadas 12 de cada para o embate do pêndulo no ombro e as restantes 12 para o embate no calcanhar.

Assim, o principal objetivo deste teste foi determinar a resistência da parede de embalagens de vidro, simulando condições reais de impacto, com o uso de um pêndulo (Fig. 3.9).¹⁴ A força de impacto foi medida nas zonas de contacto (ombro e calcanhar) que serão as zonas mais suscetíveis a quebras. O pêndulo, em repouso, a uma determinada altura, possui uma energia potencial que, quando é libertado, realiza trabalho pela força da gravidade. Este trabalho é absorvido pela embalagem sob a forma de impacto. O teste inicia-se pelo uso de uma força de 50 cm/s sendo que o pêndulo irá embater 8 vezes na mesma zona rodando sempre de forma a não embater no mesmo local. Depois há um aumento progressivo da velocidade de impacto até que ocorra o rebentamento da garrafa.



*Figura 3.9 Aparelho de medição utilizado para o teste de impacto.*⁴³

3.3.3. Análise Estatística

A análise estatística foi realizada utilizando o programa GraphPad Prism 7. Primeiro foi utilizado o teste de Shapiro-Wilks de forma a verificar se os dados seguiam uma distribuição normal. O teste de t-Student foi utilizado para comparar as médias das amostras que apresentavam uma distribuição normal e, alternativamente, utilizou-se o teste de Mann-Whitney. As diferenças com valores de $p < 0,05$ foram consideradas como estatisticamente significativas.

4. Resultados e Discussão

Com o objetivo de caracterizar as quebras nos produtos em estudo, SB25 e SB33, foi criado o histórico do problema para cada tipo de produto através das inspeções realizadas. De seguida, as quebras identificadas foram analisadas por análise fratográfica e foram apurados os parâmetros de pressão interna; nível de CO₂ dissolvido, nível de espaço-de-cabeça e unidade de pasteurização.

Durante as inspeções, as paletes com garrafas partidas foram identificadas pois evidenciavam tabuleiros com bolores (Figura 4.1A) e/ou condensação (Figura 4.1B).



Figura 4.1 Exemplos de packs com sinais de garrafa partida. A – Bolores; B – Ressoado.

Com base no registo dos dados de cada palete inspecionada foi possível construir o histórico do problema para cada tipo de produto. É importante referir que todos os gráficos relativos à conformidade de paletes demonstram o número de paletes vistas e não o número de tabuleiros pois, as rejeições por parte dos clientes, principalmente de mercados externos, são realizadas por palete.

4.1. Diagnóstico de quebra de SB25

O gráfico representado na figura 4.2, baseado nas inspeções realizadas às paletes de SB25, demonstra a conformidade das paletes de produto acabado. Pela sua análise, é possível verificar que, numa amostra de 688 paletes de diferentes lotes, a percentagem de não conformidade é de apenas 1%, o que não representa um valor de quebra significativo.

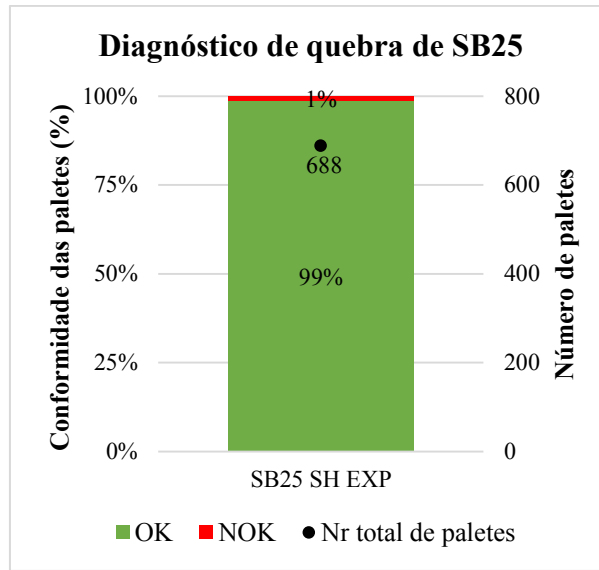


Figura 4.2 Representação gráfica da quebra de SB25. SH – Shrink; EXP – Exportação.

Com esta análise pôde-se concluir que as quebras não ocorrem até ao momento de as paletes serem enviadas para os clientes, visto que apenas se encontraram 8 paletes com uma garrafa partida num total de 688 paletes analisadas. Estes dados sugerem que estas poderão ocorrer durante o seu transporte e não ao longo do percurso que fazem até chegar à zona de carga. Apesar disto, foi feita toda a análise previamente estabelecida de forma a aprofundar as causas destas quebras.

4.1.1. Locais de quebra

Através do registro das posições das quebras aquando das inspeções, foi possível verificar uma possível existência de uma fiada ou de zona na paleta com uma maior incidência de quebra.

Pela análise do gráfico da figura 4.3, onde se demonstra o número de quebras que se registrou em cada fiada, constatou-se uma incidência na fiada 2, correspondente a 38% das quebras.

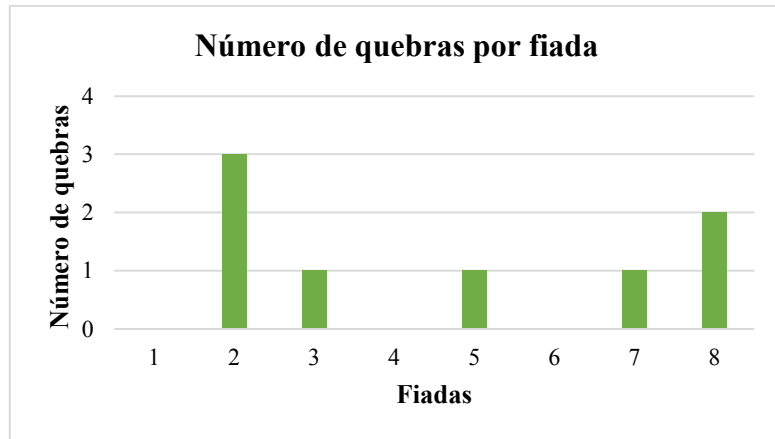


Figura 4.3 Representação gráfica das incidências de quebras por fiada.

Através das matrizes representativas das paletes (Fig. 4.4) é possível verificar que as quebras ocorrem preferencialmente nos *packs* que se encontram nas esquinas das paletes, mas sem nenhum lado característico. Assim, estas quebras parecem ocorrer preferencialmente na fiada 2, mas sem um local definido.

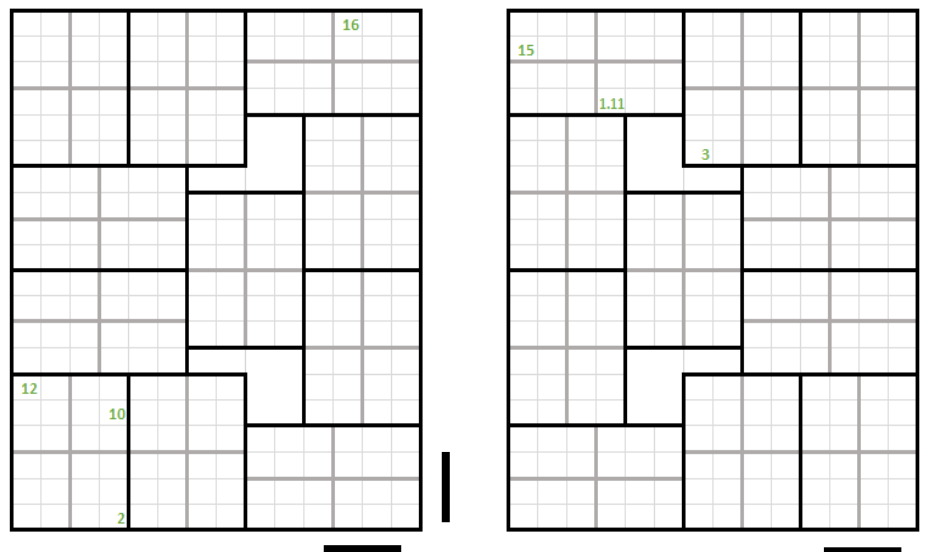


Figura 4.4 Matrizes das paletes com as posições das quebras de Super Bock 25.

4.1.2. Análise fratográfica realizada pelo laboratório externo

De forma a verificar o motivo final das quebras e a sua origem, foi realizado o diagnóstico de fratura no AGR. Através da análise às 4 amostras enviadas, verificou-se a possibilidade de todas apresentarem algum tipo de defeito na superfície interna da garrafa. A amostra 1 foi a única que apresentou uma fratura na zona do calcanhar, sendo os motivos para a quebra a presença de uma pedra (Fig. 4.5) na superfície interna da garrafa

juntamente com a força exercida pela carga vertical. O AGR verificou indícios (marcas de fratura características) de uma quebra em mais do que um passo havendo a possibilidade de ter ocorrido uma fragilização da garrafa na capsulagem e, quando paletizada, em consequência da carga vertical exercida pelas fiadas superiores, ocorreu a quebra.



Figura 4.5 Análise microscópica da amostra 1.

As restantes amostras revelaram uma quebra por impacto de nível médio no ombro. Visto que a origem se encontra na superfície interna o AGR sugeriu que o impacto na superfície externa tenha criado uma tensão na interna atuando numa falha pré-existente.

A amostra 12 foi a única com a origem da fratura intacta. Esta zona foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raios-X (SEM-EDX), como demonstrado na figura 4.6, que permitiu concluir laboratório externo que esta amostra apresentava areia com material embutido. Este material era constituído principalmente por ferro, cromo, manganês e níquel, que é a constituição típica de uma liga de aço inoxidável, que pode ter origem no processo de moldagem da garrafa. Nesta amostra, a força necessária para a quebra foi de 68,9 MPa, um valor bastante inferior ao esperado na superfície interna de uma garrafa (276 MPa), ou seja, a sua superfície interna apresentava-se bastante fragilizada.

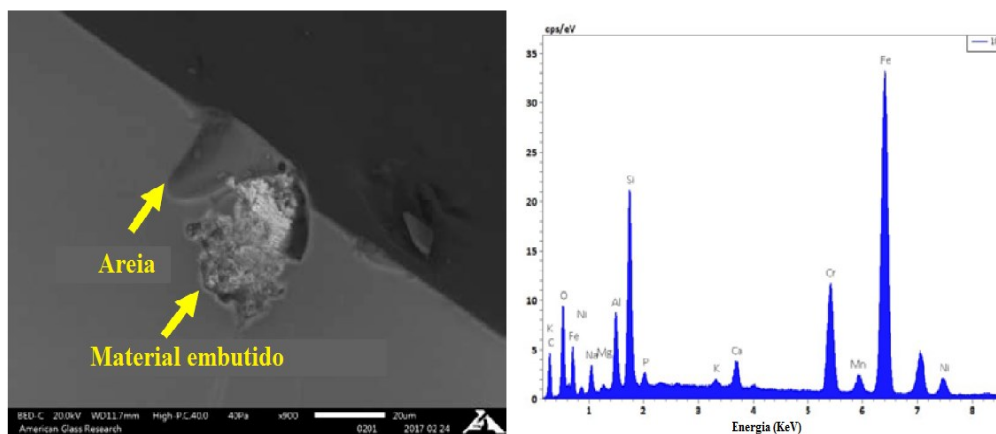






Figura 4.6 Análise SEM-EDX à zona da origem da quebra da amostra 12.

Foi também possível verificar que nenhuma das amostras analisadas apresentava espessura inferior ao limite mínimo, não tinham um molde comum e eram de diferentes fornecedores. Os resultados da análise fratógráfrica realizada pelo AGR estão resumidos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Tabela resumo da análise fratógráfrica realizada pelo AGR às quebras de SB 25.

Amostra	Fornecedor	Molde	Espessura (mm)	Defeitos	Origem da quebra	Padrão de quebra	
	1	B	59	2,97	Pedra	Calcanhar	Carga vertical
	2	B	61	1,65	-	Ombro	Impacto de média energia
	3	B	3	1,45	-	Ombro	Impacto de média energia
	12	A	31	1,63	Areia e material embutido	Ombro	Impacto de média energia

Assim, estes dados parecem indicar que as quebras estão a ocorrer pelos impactos normais que existem nas linhas de enchimento em consequência de defeitos pré-existent nas garrafas.

4.1.3. Parâmetros de pressão interna

De forma a verificar se as garrafas estavam a ser fragilizadas pela pressão interna, foram avaliados o nível de CO₂ dissolvido e o nível de EC. Foi também consultado o valor das UP's de cada lote registado no sistema SAP.

Relativamente à quantidade de CO₂ dissolvido (Fig. 4.7), 3 das garrafas com quebras demonstraram uma menor quantidade que o controlo (5,16 g/L de CO₂ dissolvido).

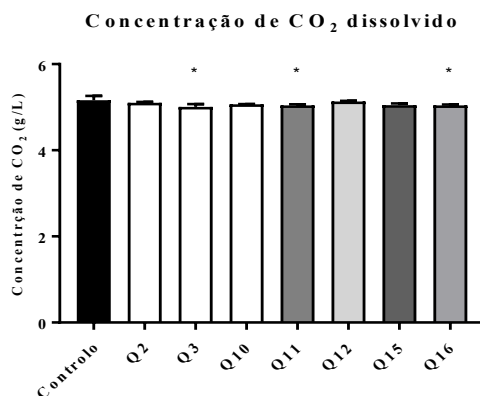


Figura 4.7 Quantificação do CO₂ dissolvido nas cervejas de Super Bock 25 cL. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. As diferenças (*) foram consideradas significativas quando $p < 0,05$.

Relativamente ao espaço-de-cabeça (Fig. 4.8), 2 das amostras de quebra apresentam uma menor quantidade de cerveja, ou seja, um maior EC, comparativamente ao controlo (5,00% de EC). Este maior EC deverá justificar a menor quantidade de CO₂ dissolvida nas amostras, pois havendo um maior EC haverá mais CO₂ a passar para a fase gasosa para se atingir o equilíbrio entre as duas fases.

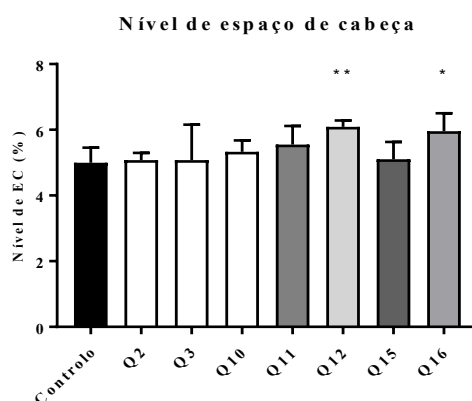


Figura 4.8 Quantificação do nível de espaço-de-cabeça nas cervejas de Super Bock 25 cL. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por * $p < 0,05$ e ** $p < 0,01$.

O lote das garrafas com quebras apresenta um valor de UP inferior (entre 19,8 e 22,5 UP) ao controlo (26,8 UP) (Fig. 4.9).

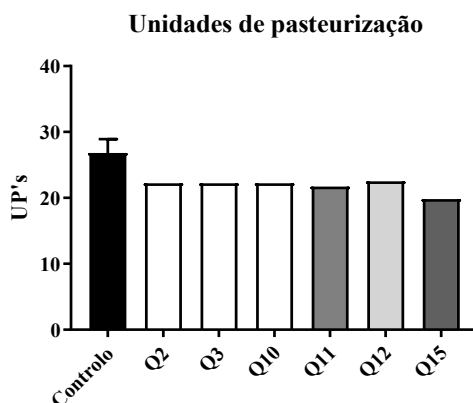


Figura 4.9 Valor das unidades de pasteurização (UP's) consultadas no sistema SAP. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção.

O facto das garrafas onde ocorreram quebras apresentarem uma menor quantidade de gás dissolvido indica que este fator, só por si, não estará a causar fragilidade na garrafa. Juntando o facto de as UP estarem inferiores à do controlo, o gás que irá passar da fase líquida para a gasosa será menor pois as garrafas estão expostas menos tempo e/ou a uma menor temperatura durante a pasteurização. Mas, havendo espaços-de-cabeça superiores, indica que existe uma maior quantidade de CO₂ neste espaço, depois de se atingir o equilíbrio, levando a uma maior pressão nesta zona e, consequentemente a uma fragilização da garrafa no ombro. Ou seja, poderá estar a ocorrer um aumento da pressão na zona do EC e não da pressão interna do líquido.

Esta possibilidade poderá ser corroborada especificamente pela amostra 12 pois pela análise fractográfica constatou-se que esta estava com a superfície interna bastante fragilizada e é a amostra que apresenta um maior EC (6,08%). Assim, com a possibilidade da influência do EC na fragilidade da garrafa verificou-se a necessidade de apurar se efetivamente existia uma relação entre estes dois fatores.

4.2. Diagnóstico de quebra de SB33

O gráfico seguinte (Fig. 4.10), baseado nas inspeções realizadas, demonstra a conformidade das paletes de acordo com os diferentes moldes de garrafa de SB33. Pela sua análise, é possível verificar que houve um aumento de 3 pontos percentuais (pp) de quebras nas garrafas com o novo molde.

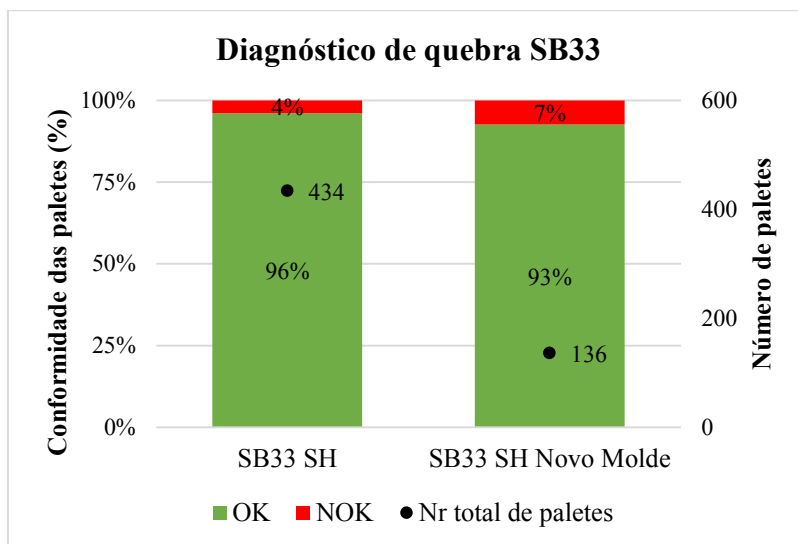


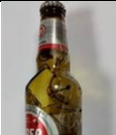





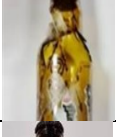
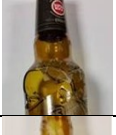
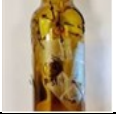
Figura 4.10 Representação gráfica da incidência de quebra de Super Bock 33. SH – Shrink.

Ao longo desta primeira análise, verificou-se uma elevada percentagem de quebra logo nas primeiras inspeções o que levou a que estas fossem de imediato enviadas para o fornecedor para se verificar a(s) sua(s) causa(s).

4.2.1. Análise fratográfica do fornecedor A

Para se avaliar a origem destas quebras, os fragmentos das garrafas partidas recolhidos nas inspeções foram analisados pelo fornecedor das garrafas. Verificou-se que todas as 9 quebras enviadas tiveram a sua origem no ombro e que todas derivam de defeitos no fabrico da garrafa, não existindo um molde comum. Na tabela 4.2 estão resumidos os resultados desta análise.

Tabela 4.2 Tabela resumo da análise fratógráfrica feita pelo fornecedor às quebras de SB33

Amostra	Fornecedor	Molde	Defeitos	Origem da quebra	
	13	A	23	Inclusão interior	Ombro
	14	A	40	Inclusão interior	Ombro
	17	A	23	Inclusão interior	Ombro
	19	A	2	Inclusão interior	Ombro
	20	A	27	Inclusão interior	Ombro
	21	A	48	Microinfundido	Ombro
	22	A	26	Inclusão interior	Ombro
	23	A	27	Inclusão interior	Ombro
	24	A	41	Inclusão interior	Ombro

Assim, como foi verificado que as quebras ocorreram devido a defeitos de garrafa, foram realizadas novas inspeções às garrafas em estudo, depois de se garantir que não se encontravam estes lotes com defeitos em armazém.

4.2.2. Novo diagnóstico de quebra de SB33

Com base numa nova inspeção e registo de dados de cada palete, foi possível criar um novo gráfico para verificar se o novo molde melhorou na incidência de quebras. Pelo gráfico da figura 4.11 é possível verificar que este novo molde apresenta uma melhoria, havendo uma redução de percentagem de quebra de 4% para 3%. Através desta análise foi possível verificar que o aumento das zonas de contacto apresenta benefícios para a redução do número de quebras. A seguir, foi feita toda a análise previamente estabelecida de forma a perceber o motivo destas quebras. Foram utilizadas todas as quebras registradas pois, apesar de algumas apresentarem defeitos de fabrico, são importantes para a caracterização do problema.

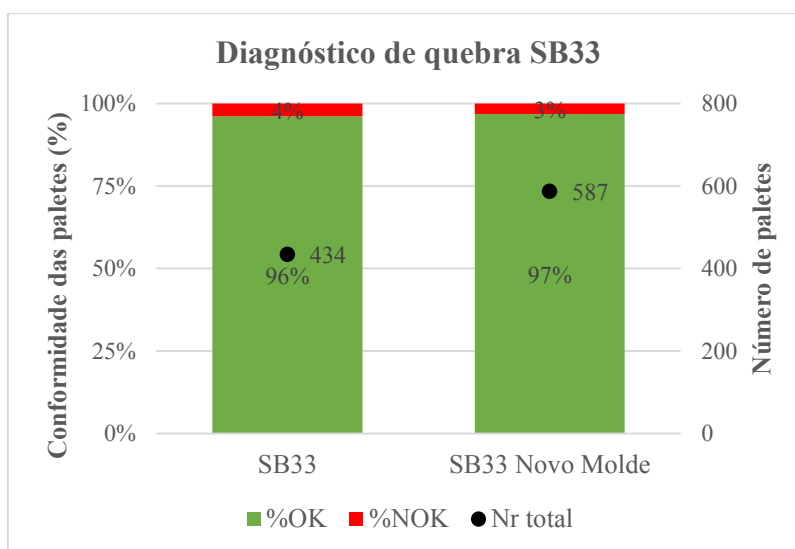


Figura 4.11 Diagnóstico de quebra de Super Bock 33.

4.2.3. Locais de quebra

Tal como realizado na análise das SB25, no momento das inspeções das SB33 foram registados todos os dados para se identificar o local da quebra. Através do gráfico da figura 4.12, onde se apresenta o número de quebras que se registrou em cada fiada, verifica-se uma maior incidência de quebras na fiada 2 e na fiada 5, que correspondem 28% e 38% das quebras, respetivamente.

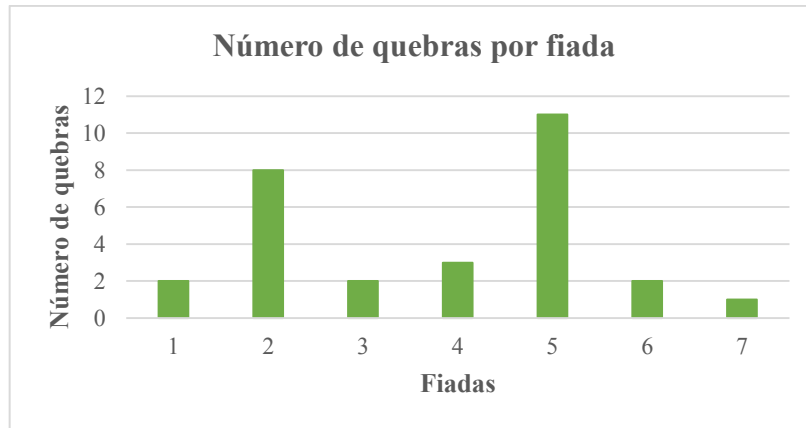


Figura 4.12 Número de quebras registadas em cada fiada.

Através das matrizes representativas das paletes (Fig. 4.13) é possível verificar que as quebras ocorrem preferencialmente no lado 800E.

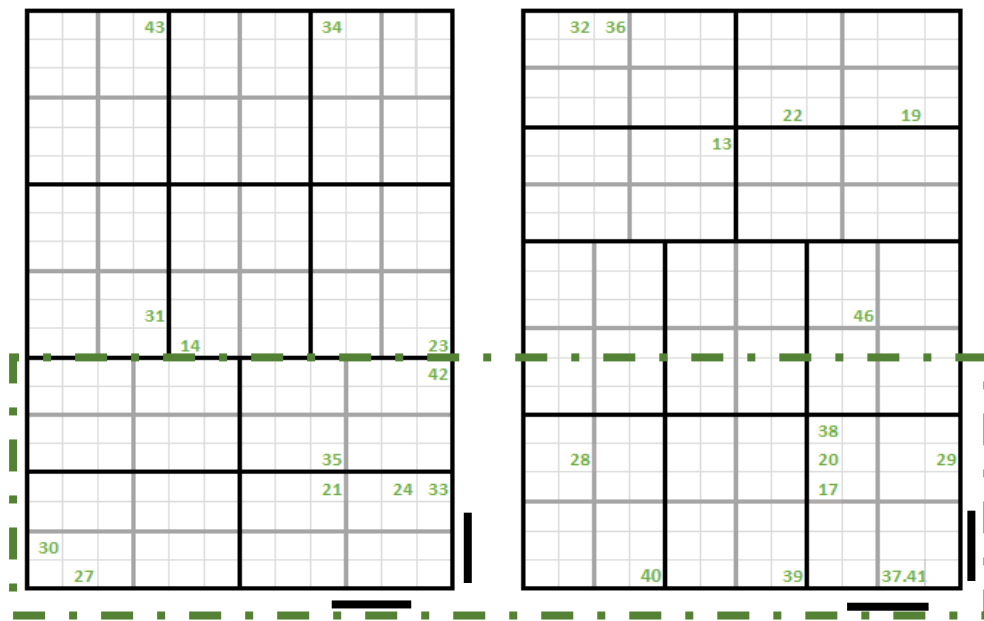


Figura 4.13 Matrizes das paletes com as posições das quebras.

Estas características dos locais de quebra parecem indicar que estas ocorrem pelo impacto do empilhador ao levantar as paletes para as transportar. Isto porque apenas 1 das garrafas com quebras não representa produto cheio na linha 6, linha onde é necessário as paletes serem transportadas pelo empilhador até à plataforma elevatória que as conduz para os carris para serem armazenadas no armazém automático. Desde da plataforma elevatória até à zona de cargas não ocorrem impactos por isso, este transporte será a zona crítica de impacto para as paletes.

4.2.4. Análise fratógráfrica realizada pelo fornecedor A

De forma a verificar a causa final destas quebras, estas foram enviadas para o fornecedor para serem avaliadas por análise fratógráfrica. Nesta análise verificou-se que das 12 quebras enviadas apenas uma apresenta o seu ponto de origem no calcanhar sendo as restantes no ombro. Em todas se concluiu que a causa da quebra foi por impacto, mas de diferentes níveis de energia. Sete amostras apresentam uma quebra por impacto de baixa energia, quatro de média energia e uma de alta energia.

Relativamente à amostra 30, a única quebra por impacto de alta energia, foi detetado um “cone de Hertz” na origem de fratura, como visível na figura 4.14A, que é uma marca de fratura de uma quebra provocada por um objeto metálico de reduzida área.⁴⁴ A amostra 34, a única onde se verificou a origem de quebra no calcanhar, apresenta duas zonas de impacto em lados opostos da garrafa, como visível na figura 4.14B. A quebra da amostra 38 apresenta danos de fricção com microfissuras como exemplificado na figura 4.14C.

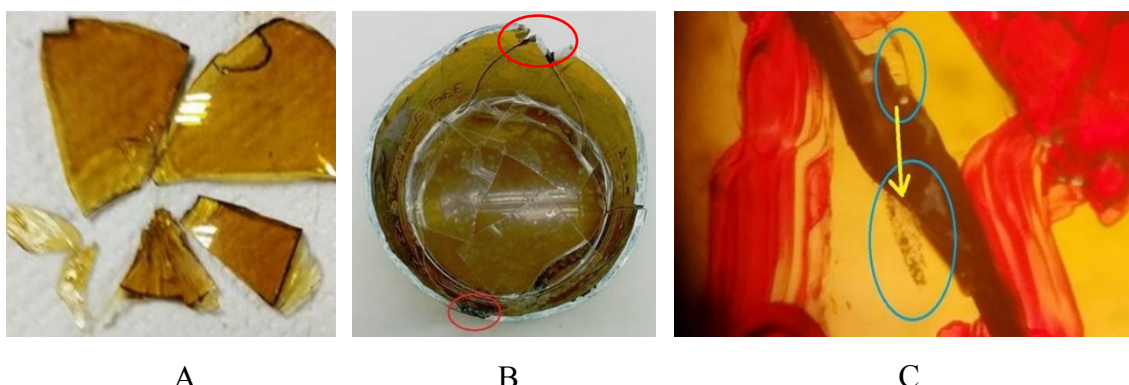


Figura 4.14 A - Lascas em “cone de Hertz” da amostra 30; B – Dois pontos de quebra por impacto da amostra 34; C – Duas lascas unidas com marcas de fricção da amostra 38.

Na tabela 4.3 apresenta-se o resumo dos resultados obtidos e pode-se verificar que as quebras não estavam relacionadas com o molde, defeitos de fabrico ou espessura do corpo da garrafa visto que esta se apresenta acima do limite especificado (1,0 mm).

Tabela 4.3 Tabela resumo da análise fratógráfrica realizada pelo fornecedor às quebras de Super Bock 33.

Amostra		Molde	Espessura (mm)	Origem da quebra	Padrão de quebra	Marcas de fratura
	28	1	> 1,5	Ombro	Impacto de média energia	-
	29	34	> 1,5	Ombro	Impacto de baixa energia	-
	30	53	> 1,5	Ombro	Impacto de alta energia	Cone de hertz
	31	1	> 1,5	Ombro	Impacto de baixa energia	-
	32	29	1,6	Ombro	Impacto de média energia	-
	33	3	1,8	Ombro	Impacto de baixa energia	-
	34	11	1,1	Calcanhar	Impacto de média energia	-
	35	11	2,3	Ombro	Impacto de baixa energia	-
	36	49	1,5	Ombro	Impacto de baixa energia	-
	37	13	1,9	Ombro	Impacto de baixa energia	-
	38	17	1,8	Ombro	Impacto de baixa energia	Danos de fricção
	39	60	1,5	Ombro	Impacto de média energia	-

Visto que apenas 1 amostra não apresenta a sua origem de fratura no ombro, é possível concluir que a zona mais frágil da garrafa será esta zona. É também possível concluir que, no caso da quebra da amostra 30, por se ter verificado um cone de Hertz e pela sua posição no lado frontal da palete, provavelmente esta ocorreu pelo empilhador.

No caso das quebras que ocorreram por um impacto de média energia, provavelmente foram consequência dos impactos que ocorrem entre as garrafas ao longo das linhas de enchimento. Nas quebras que ocorreram por um impacto de baixa energia é muito provável que estas apresentassem algum tipo de defeito ou fragilidade na superfície na zona do ombro. A amostra 38, por apresentar danos de fricção, quebrou em consequência dessa fragilidade da garrafa. As restantes, que não parecem ter um motivo aparente de quebra, podem ter sido fragilizadas por fatores relacionados com o conteúdo da garrafa que provoquem o aumento da pressão interna.

4.2.5. Parâmetros de pressão interna

De forma a verificar se as garrafas estavam a ser fragilizadas pela pressão interna exercida pelo seu conteúdo, foram avaliados o nível de CO₂ dissolvido e de espaço de cabeça e foi consultado no sistema SAP o valor das UP de cada lote. Os diferentes tipos de cerveja foram avaliados separadamente devido à sua diferente composição química.

Relativamente às amostras de SB Original é possível verificar pelo gráfico da figura 4.15A que as amostras 41 e 42 apresentam uma concentração de CO₂ de 5,12 g/L e 5,09 g/L respetivamente, sendo estes valores significativamente superiores à do controlo que é 5,03 g/L. Estas amostras apresentam um EC semelhante (Figura 4.15B) ao do controlo (4,71%). Em relação às unidades de pasteurização é possível verificar que apenas a amostra 44 apresentou um valor superior ao lote controlo, 20,4 e 18,4 UP, respetivamente.

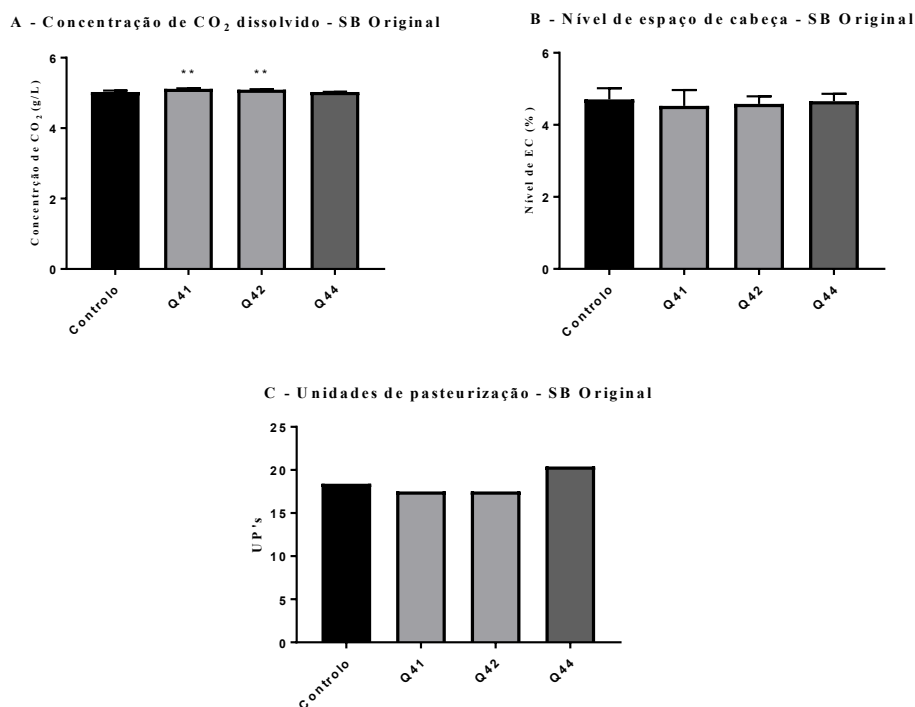


Figura 4.15 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock Original. A- Quantificação do CO₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por ** $p < 0,01$.

As garrafas da quebra 41 e 42 apresentam uma concentração de CO₂ significativamente superior ao controlo, com uma variação entre 1% e 2%, e, tendo os outros dois parâmetros idênticos ao controlo, há a possibilidade destas garrafas terem a sua superfície fragilizada pela maior pressão interna consequência de uma maior concentração de gás dissolvido na mesma quantidade de líquido. Por outro lado, a amostra 44 apresenta uma quantidade de gás semelhante à do controlo, mas esteve exposta mais tempo e/ou a uma maior temperatura no pasteurizador o que pode ter conduzido a uma maior quantidade de gás a passar da fase líquida para a fase gasosa devido ao aumento da agitação molecular, levando à fragilização do vidro na zona do ombro, durante a pasteurização.

As SB S/Álcool demonstraram, pelo gráfico A da figura 4.16, que apenas as amostras 7 e 19 apresentam uma concentração de CO₂ semelhantes à do controlo, 4,98 g/L. As restantes amostras apresentam valores significativamente superiores ao controlo, variando entre 1% e 6%, sendo as amostras 26 e 28 as que apresentam um valor superior de 5,27 g/L. No gráfico B da figura 4.16 verifica-se que as amostras 18, 19 e 28 apresentam EC

inferiores ao do lote controle que tem um EC de 5,37%. Em relação às UP apenas a amostra 26 apresenta um valor um pouco superior, 107,1 UP, comparativamente ao controle, 95,1 UP.

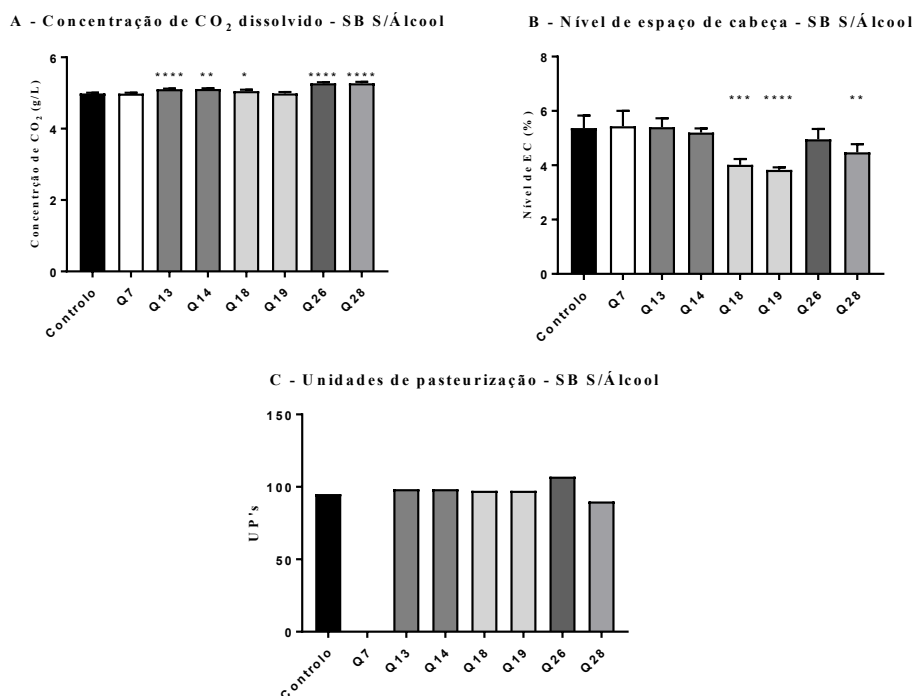


Figura 4.16 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock S/Álcool. A- Quantificação do CO₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controle e as quebras são denotadas por * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,005$ e **** $p < 0,001$.

As amostras poderão ter sido fragilizadas por pressão interna pois apresentavam uma concentração de CO₂ superior à do controle, com exceção da 7 e da 19. Para além dos níveis elevados de gás dissolvido, as quebras 18 e 28 apresentaram EC pequenos e a 26 foi pasteurizada com um valor elevado, todos estes fatores podem contribuir também para a fragilização do vidro.

Relativamente às amostras de SB Stout, todas apresentam uma concentração de CO₂ significativamente superior ao lote controle, (Fig. 4.17A) que apresenta um valor de 5,14 g/L, variando entre 3% e 5%. No gráfico B da figura 4.17 é possível verificar que os espaços-de-cabeça variam entre amostras sendo que algumas apresentam valores superiores ao controle (4,21%) e outros inferiores, mas sem significado estatístico. Todas

as amostras apresentam valores de unidades de pasteurização superiores ao lote controle (19,7 UP), sendo as amostras 17, 20, 21 e 22 as que apresentam valores muito superiores, entre 25,3 UP e 27,9 UP (Fig. 4.16C).

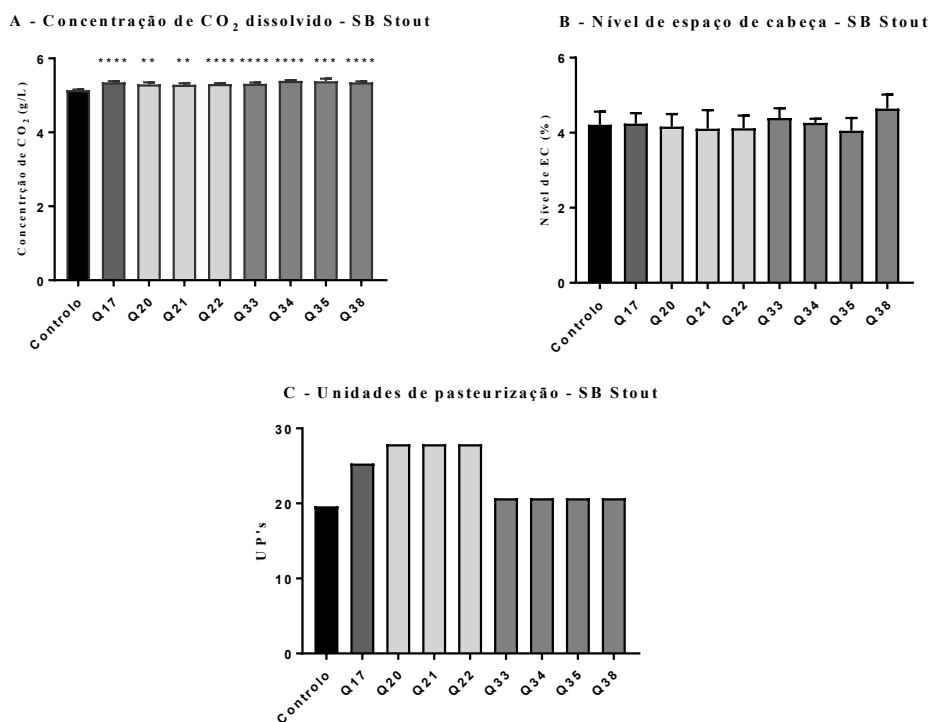


Figura 4.17 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock Stout. A- Quantificação do CO₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controle e as quebras são denotadas por ** $p < 0,01$, *** $p < 0,005$ e **** $p < 0,001$.

Assim, todas as amostras de garrafas com quebras apresentam uma quantidade de CO₂ dissolvido superior ao controle, o que pode indicar que todas as garrafas foram fragilizadas por este fator. As quebras 20, 21 e 22, que pertencem ao mesmo lote, e a quebra 17 para além de apresentarem uma quantidade de CO₂ dissolvido superior, foram pasteurizadas com UP bastante superiores ao controle o que pode potenciar a fragilização do vidro pelo aumento da agitação molecular que neste caso tem mais CO₂ dissolvido.

Nas amostras de SB Preta S/Álcool também é possível verificar, pela figura 4.18A, que todas as quebras apresentaram uma concentração de CO₂ significativamente superior ao lote controle (4,98 g/L). No nível de espaço-de-cabeça (Fig. 4.18B) também se verifica

uma variedade de valores nas amostras que apresentaram quebras, sendo a 5 e a 32 com valores de 5,13% e 4,80% respetivamente, as únicas que são significativamente superiores ao controlo (4,17%), ou seja, apresentam uma menor quantidade de líquido. A única amostra que apresenta um valor de unidades de pasteurização bastante diferente do controlo (98,7 UP) é a 6 que foi pasteurizada com 138,9 UP como é visível pelo gráfico C da figura 4.18.

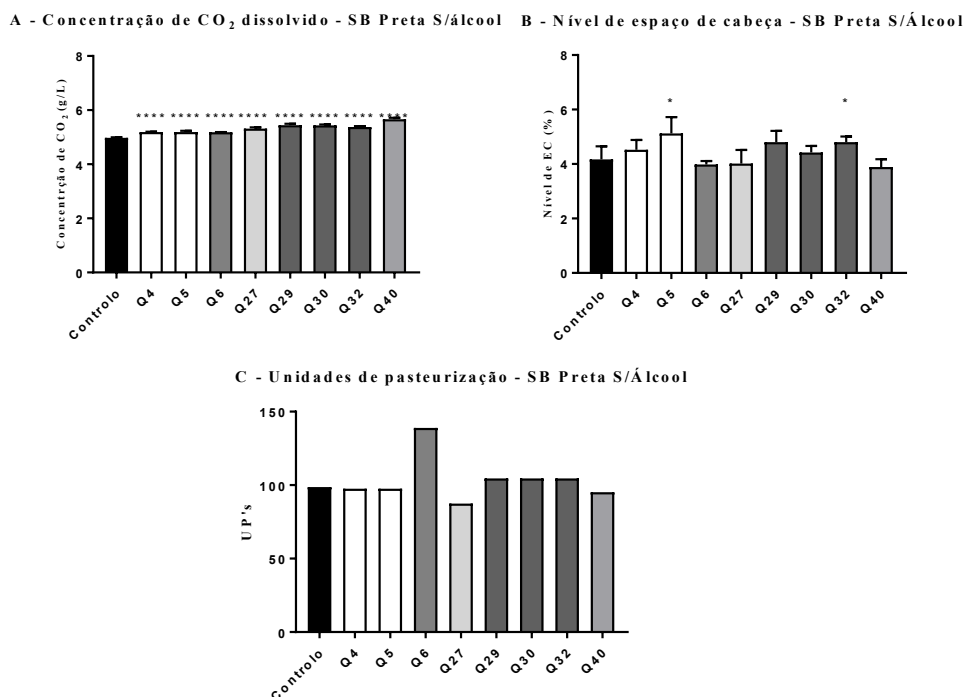


Figura 4.18 Parâmetros da pressão interna nas amostras de Super Bock Preta S/Álcool. A- Quantificação do CO₂ dissolvido nas cervejas; B- Quantificação do nível de espaço-de-cabeça.; C- Unidades de pasteurização. As barras ilustradas pela mesma cor representam o mesmo lote de produção. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por * $p < 0,05$ e **** $p < 0,001$

Como todas as amostras apresentam uma concentração de CO₂ superior à do controlo, com variação entre 4% e 14%, todas poderão ter sido fragilizadas, com diferentes intensidades, por pressão interna. Na amostra 6 a quebra poderá ter ocorrido em consequência de uma fragilização do vidro no momento da pasteurização devido à elevada concentração do gás dissolvida, em conjunto com um EC relativamente baixo e uma elevada UP. A amostra 27 apesar de ter sido pasteurizada com um valor de UP inferior, apresenta um maior conteúdo de CO₂ dissolvido e assim a sua quebra também poderá ter sido favorecida pela

fragilização do vidro devido também à pressão interna. O mesmo poderá ter ocorrido com a amostra 40 visto que é a que apresenta um EC menor (3,89%) e uma maior concentração de gás dissolvido no líquido contribuindo para um aumento da pressão interna. As amostras 5 e 32 por apresentarem um EC significativamente superior ao controlo, conjugado com uma quantidade de CO₂ dissolvido superior, têm uma maior quantidade de gás na fase gasosa, devido ao equilíbrio que é atingido, o que significa que para o mesmo EC do controlo estas possivelmente ainda apresentariam uma concentração de CO₂ superior.

Através da análise conjunta de todos os resultados anteriores foi possível caracterizar as quebras. Através dos resultados da análise fratográfica, foi possível verificar que das 12 amostras de quebra analisadas 7 quebraram por um impacto de baixa energia, o que é indicativo de que as garrafas estavam fragilizadas pois estas deveriam resistir a este tipo de impacto. Destas, todas se inserem em lotes onde foi verificado uma concentração de CO₂ dissolvido superior aos respetivos controlos. Assim, estas quebras poderão justificar-se por este parâmetro estar alterado levando a um aumento da pressão interna.

Na análise de todas as quebras de SB33 conclui-se que o problema principal das quebras será a concentração CO₂ dissolvido visto que, das 26 quebras analisadas apenas 3 não apresentam uma concentração de gás dissolvido superior à do respetivo controlo. Estes níveis elevados de CO₂ dissolvido podem ter várias origens. Uma possível causa é quando uma cerveja não completa a sua fermentação, logo esta irá continuar depois de ocorrer o seu enchimento e assim aumentar os níveis de CO₂ e por consequência a pressão interna. Para isto não acontecer é necessário controlar a quantidade de açúcares fermentáveis presentes na cerveja engarrafada, que não deve ser superior a 1 g/L.⁴⁵ Outra possível causa será a combinação entre uma pasteurização inadequada e condições de enchimento não estéreis que criam um ambiente propício para o crescimento de micro-organismos não desejáveis que propiciam uma fermentação secundária produzindo CO₂.⁴⁵ Esta hipótese parece ser menos provável pois todo o enchimento da cerveja é feito num ambiente controlado até ao final da capsulagem e apenas uma das amostras de quebra foi pasteurizada com UP inferior ao respetivo controlo.

Em relação ao EC, para a pasteurização em túnel este tem de estar entre 4 e 7% para permitir a expansão do gás, o que se verifica em todos os controlos e na maioria das

amostras de quebra ou seja, nestas garrafas este não parece ser um fator influenciador da pressão interna.¹⁷

Das 26 quebras analisadas, 9 foram pasteurizadas com UP superiores ao respetivo controlo, o que também pode estar a influenciar a fragilização das garrafas pois, no momento da pasteurização, estas podem estar a ser submetidas demasiado tempo e/ou a temperaturas elevadas levando a uma concentração de gás no ombro superior à suportável tendo como consequência a fragilização do vidro na zona do ombro, zona mais suscetível pelos resultados da análise fractográfica.

4.2.6. Teste de impacto

Visto que se verificou variabilidade de EC nas garrafas dentro dos mesmos lotes e, em alguns casos, grandes desvios-padrão, realizou-se um teste para se relacionar o impacto com a variação do EC nas garrafas de forma a verificar se este parâmetro pode efetivamente ter influência na fragilidade da garrafa. O lote de SB Original utilizada neste ensaio foi pasteurizado com 21,7 UP e o de SB Stout com 20,7 UP. Ambas apresentam valores um pouco superiores aos respetivos controlos utilizados na avaliação dos parâmetros de pressão interna, 18,4 UP e 19,7 UP, respetivamente. Neste teste pôde-se excluir o fator CO₂ dissolvido visto que nas análises anteriores aos parâmetros de pressão interna se verificou que dentro do mesmo lote não há variedade de concentração do gás.

A análise dos gráficos da figura 4.19 permite verificar que em nenhuma das situações, diferentes tipos de cerveja e local de impacto (ombro ou calcanhar), se verificou uma correlação entre a força de impacto e o espaço-de-cabeça ($R^2 < 0,1$).

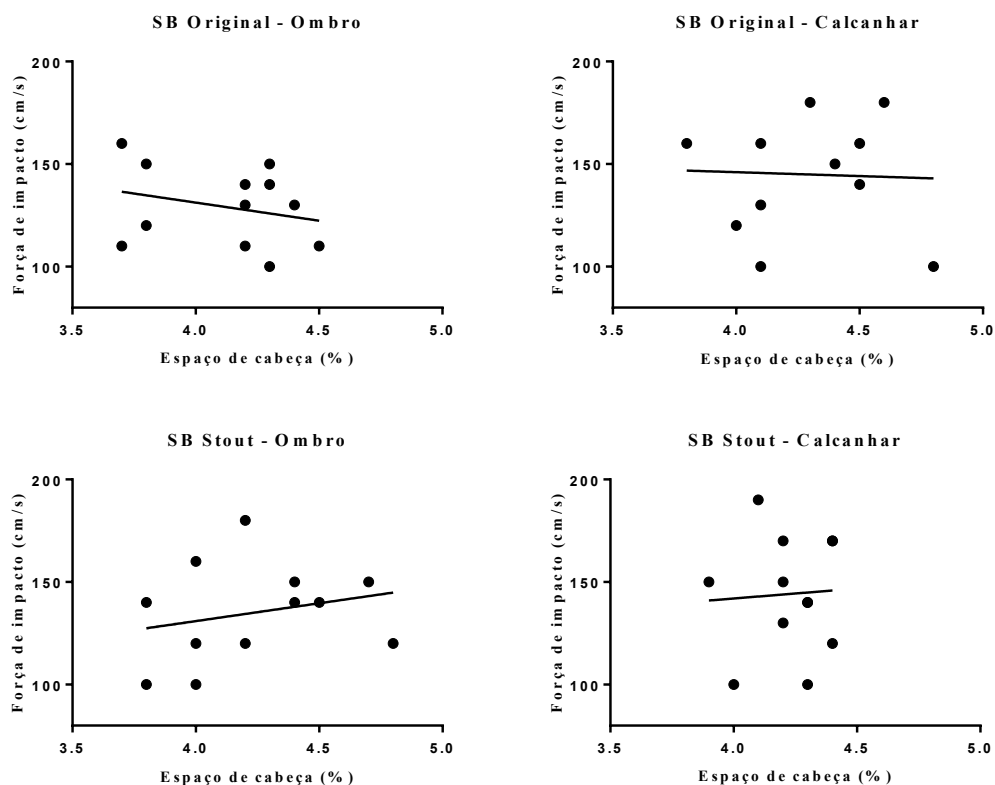


Figura 4.19 Correlação entre a força de impacto e o espaço-de-cabeça.

Estes resultados permitem concluir que a fragilidade da garrafa não depende do espaço-de-cabeça, ou seja, dentro do intervalo analisado, este fator por si só não será determinante para um aumento da pressão interna.

De modo a verificar se a zona do ombro estava fragilizada, pois a maioria das quebras ocorrem nesta zona determinou-se, para o mesmo intervalo de EC, se existiam diferenças entre esta zona e o calcanhar. O intervalo para o espaço-de-cabeça utilizado foi entre 4,2% e 4,7% que é o intervalo em que se encontravam os controlos utilizados na avaliação dos parâmetros de pressão interna para estes tipos de cerveja. Os gráficos da figura 4.20 mostram que na SB Original o ombro se encontra bastante mais fragilizado do que o calcanhar, mas o mesmo não se verifica na SB Stout, em que não se verificam diferenças entre as duas zonas de contacto, apesar do modelo da garrafa ser o mesmo.

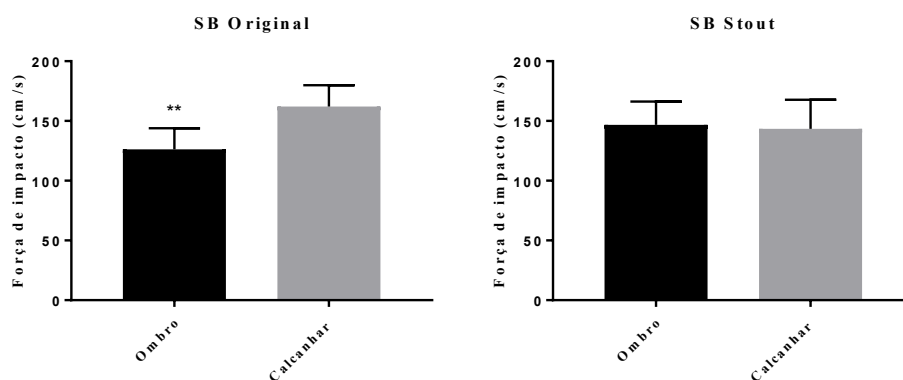


Figura 4.20 Relação entre a fragilidade do ombro e do calcânhar nos dois tipos de cerveja. Diferenças significativas entre o controlo e as quebras são denotadas por $**p < 0,01$.

Assim, estes resultados parecem indicar que a zona do ombro, zona que pode ser mais suscetível a alterações de pressão interna, é mais frágil que o calcânhar, dependendo do tipo de cerveja.

4.3. Relação entre as quebras e o tipo de cerveja

De forma a verificar se existia uma relação entre o tipo de cerveja e as quebras foi criado um gráfico de conformidade de paletes por tipo de cerveja. Pela sua análise (Fig. 4.21) é possível verificar que existe uma maior incidência de quebra em SB Stout, apesar de um menor número de paletes inspecionadas, com 8% de paletes não conformes, seguindo-se a SB Original e a SB Preta S/Álcool com 5% e 4% de quebra, respetivamente e, por último, a SB S/Álcool com apenas 1% de quebras.

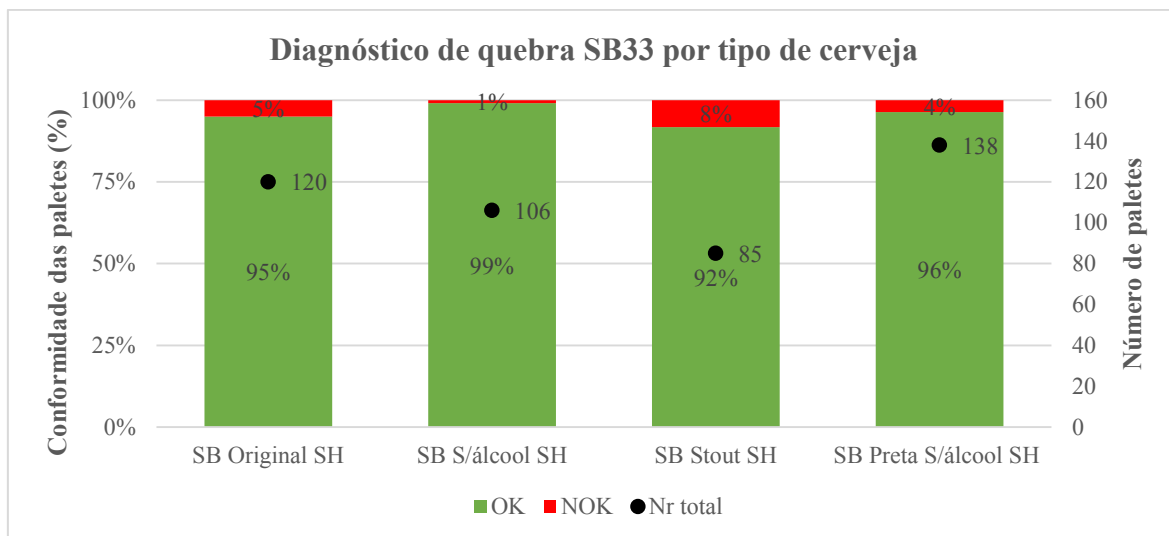


Figura 4.21 Representação gráfica da incidência de quebra de Super Bock 33 por tipo de cerveja. SH – Shrink.

Estes resultados demonstram uma maior tendência de quebra nas cervejas com álcool e, comparando as cervejas pretas com as brancas esta maior tendência verifica-se nas pretas. Visto que se verificaram estas incidências de quebra, foram-se comparar os parâmetros de pressão interna dos controlos dos quatro tipos de cerveja de forma a verificar se seria possível relacionar estas incidências com possíveis diferenças entre cada cerveja.

Pela análise do gráfico da figura 4.22, relativo à concentração de CO₂ dissolvido nos controlos de cada tipo de cerveja, verifica-se que a cerveja SB Stout é a que apresenta um valor superior (5,14 g/L) seguindo-se a SB Original (5,03 g/L) e por fim a SB Preta S/Álcool e a SB S/Álcool (4,98 g/L), que não apresentam uma diferença significativa.

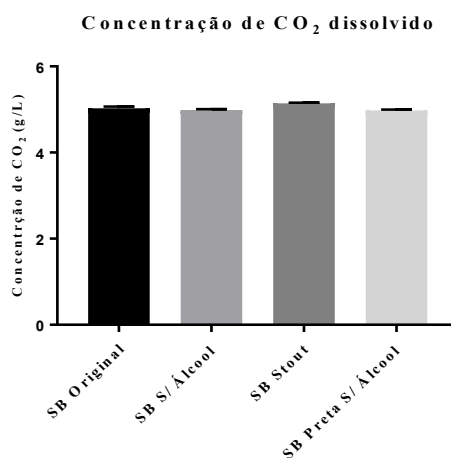


Figura 4.22 Comparação das médias de CO₂ dissolvido dos controlos de cada tipo de cerveja.

Estes resultados parecem indicar que o teor alcoólico tem influência na concentração de CO₂. Por outro lado, a composição da SB Stout pode também ter alguma influência que justifique as diferenças comparativamente à Original. Assim, recorrendo às fichas técnicas de cada tipo de cerveja foi construída a tabela 4.4, com a composição de cada cerveja de forma a perceber qual ou quais os fatores que poderiam estar a influenciar estes valores.

Tabela 4.4 Resumo da composição de cada tipo de Super Bock.⁴⁶

Tipos de SB Produtos	Original	Stout	S/álcool	Preta S/álcool
Cereais não maltados	Cevada Milho	Cevada	Milho	Cevada Milho
Malte	Cevada	Cevada Caramelo Chocolate	Cevada	Cevada
(%) Álcool	5,2	5	0,5	0,5
Açúcar	-	x	-	-
Corante	-	E150c	-	E150c
Outras		↑Lúpulo*	↓Açúcares fermentáveis* ↓Lúpulo*	↑Lúpulo* CO ₂

*Comparação com SB Original

Pela análise da tabela 4.4 é possível constatar algumas diferenças que poderão estar a influenciar estas quebras. A SB Stout, que é a cerveja com maior incidência de quebra, diferencia-se da SB Original por conter na sua composição o corante alimentar E150c (caramelo III) bem como uma maior quantidade de lúpulo, diferentes tipos de malte e a sua matéria-prima ser apenas a cevada (a original tem também milho). Por outro lado, a SB S/Álcool, que apresenta uma menor quantidade de paletes não conformes, possui na sua composição uma menor quantidade de lúpulo, menor quantidade de álcool e é a única que é obtida só a partir de milho como cereal não maltado.

As diferenças de concentração do CO₂ dissolvido pode ser uma consequência das diferentes composições de cada tipo de cerveja, especificamente das moléculas com capacidade de retenção do gás. Estas moléculas são caracterizadas por serem grandes, pouco ionizadas no líquido e podem formar sistemas coloidais. Normalmente, contêm uma cabeça hidrofóbica, que envolve as bolhas de CO₂, e uma longa cauda carbonada

hidrofílica que fornece viscosidade ao filme à volta das bolhas retardando a sua dissolução e produzindo uma espuma estável.⁴⁷⁻⁴⁹

O caramelo III é um dos quatro tipos dos corantes de caramelo com especificidades funcionais que asseguram a compatibilidade com os produtos em que são utilizados. Este corante é designado como caramelo de amónia pois é produzido pelo aquecimento de hidratos de carbono na presença de compostos de amónia como hidróxidos, carbonatos, fosfatos ou sulfatos sendo as deste tipo as moléculas de maior peso molecular.⁵⁰⁻⁵² O caramelo III, é miscível em água e contém agregados coloidais que explicam a maioria das suas propriedades de coloração e comportamentos no meio em que se inserem.⁵¹ Assim, devido à sua composição química, permite uma maior retenção de gás na espuma tornando-a mais estável.⁵³ Assim este constituinte poderá efetivamente favorecer a estabilidade da espuma das cervejas pretas.

Um dos muitos fatores que afeta a qualidade da espuma é a quantidade de lúpulo presente na cerveja. Esta é consequência da interação entre as proteínas presentes na cerveja e os ácidos do lúpulo que têm uma maior contribuição para a formação e estabilidade da espuma. Estes efeitos são baseados na hidrofobicidade dos seus ácidos, habilidade de ligação a polipéptidos, e na sua capacidade de aumentar a viscosidade superficial.⁵⁴ Assim, ao criarem uma espuma mais estável irão fazer com que haja uma maior retenção de CO₂ e portanto as cervejas pretas também estão favorecidas neste parâmetro.

Outro fator muito importante para a estabilidade da espuma são as proteínas derivadas da germinação da cevada, sendo as mais importantes a proteína transportadora de lípidos 1 (LPT1) e a proteína z. As propriedades estabilizadoras da LPT1 dependem da quantidade de proteína que é desnaturada ao longo do processo de produção de cerveja e aumentam quando está em conjunto com a proteína z. A proteína z contribui para a viscosidade do meio e a sua concentração na cerveja final irá depender das modificações feitas ao malte no processamento.⁴⁸ Para além destas, as β-glucanas também estabilizam a espuma pela sua capacidade de aumentar a viscosidade do meio.^{47,55} Assim, cervejas produzidas a partir da cevada irão formar uma espuma mais estável, havendo assim uma maior retenção de CO₂, ou seja, a Stout será a que mais beneficia deste fator pois apenas tem a cevada como matéria-prima.

Coghe *et al.* realizaram um estudo comparativo entre os produtos de fermentação do mosto obtido de diferentes tipos de malte. Neste estudo verificaram que quanto mais escuro o malte utilizado menor a quantidade de açúcares fermentáveis no final da fermentação, assim como do conteúdo em aminoácidos. Este facto deve-se à formação de compostos de Maillard que podem contribuir para um aumento da viscosidade e da estabilidade da espuma.²⁴ Assim, a SB Stout será a cerveja a beneficiar destas características obtidas pelos maltes escuros.

De forma a verificarem as diferenças entre as cervejas com e sem álcool, Liguori *et al.* caracterizaram uma cerveja sem álcool produzida a partir de uma cerveja *Lager* (5%) usando uma destilação osmótica. Nesta caracterização apuraram que a cerveja sem álcool apresentava uma menor quantidade de iso-humulonas, uma maior quantidade de oxigénio e menor de CO₂.⁴⁹ Havendo uma menor quantidade de gás e dos ácidos do lúpulo irá haver uma menor retenção de CO₂ explicando assim que estas cervejas sem álcool tenham uma menor concentração de gás dissolvido no líquido, de acordo com o que foi verificado na figura 4.22.

Assim, pode-se concluir que os constituintes da cerveja que contribuem de forma positiva para a estabilidade de espuma, e conseqüentemente para uma maior retenção de CO₂, são:

- O uso do corante alimentar E150c;
- A quantidade de lúpulo na cerveja final;
- As proteínas provenientes da cevada;
- Maltes escuros;
- Maior percentagem de álcool.

Através destas conclusões é possível justificar as diferenças observadas na quantidade de CO₂ de cada tipo de cerveja. Sendo a SB Stout aquela que apresenta todos os parâmetros favoráveis à retenção de CO₂ é a que apresenta uma maior quantidade deste gás dissolvido. Ou seja, apresenta uma maior retenção de gás o que pode originar uma maior libertação deste no momento da pasteurização contribuindo para aumentar a fragilidade da garrafa. No entanto, a SB Original apenas apresenta o teor alcoólico superior e cevada como uma parte da matéria-prima. Destes fatores, aquele que aparentemente tem um maior efeito será o teor alcoólico da cerveja visto que as duas SB sem álcool apresentam a mesma quantidade de gás apesar da SB Preta S/Álcool ter na sua composição o corante alimentar e

uma maior quantidade de lúpulo e a SB S/Álcool ser obtida apenas do milho e ter menor quantidade de lúpulo na constituição. Isto pode ocorrer pois este fator, como visto anteriormente, irá afetar a concentração de iso-humulonas e de CO₂.

Relativamente ao nível de espaço-de-cabeça (Fig.4.23), este deveria ser semelhante em todos os tipos de cerveja visto que se trata da mesma garrafa. O que se verifica é que a SB S/Álcool é a que apresenta um maior EC (5,37%), seguindo-se a SB Original (4,71%), e por fim a SB Stout (4,21%) e a SB Preta S/Álcool (4,17%). Como se verificaram diferenças na retenção do CO₂ no líquido, poderá ser necessário adaptar os EC aos diferentes tipos de cerveja de acordo com a sua composição química. A SB S/Álcool foi aquela que apresentou uma menor percentagem de quebras e é a que apresenta um maior EC. Pelo contrário a SB Stout apresentou a maior percentagem de quebra e tem o menor EC. Isto pode ser uma indicação da necessidade de ajustar os EC às diferentes concentrações de CO₂.

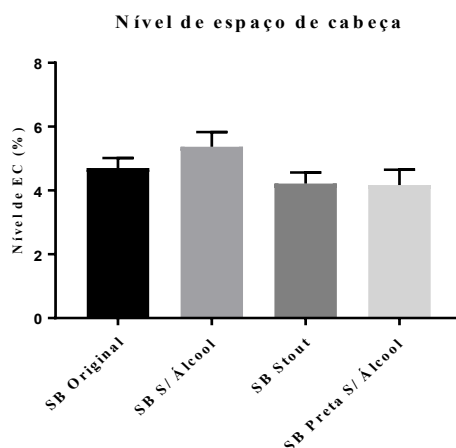


Figura 4.23 Comparação das médias dos espaços-de-cabeça dos controlos de cada tipo de cerveja.

As UP também são um fator que influencia a pressão interna pois um aumento da temperatura leva a diminuição da solubilidade do CO₂. Pela análise do gráfico da figura 4.24 é possível verificar que as diferenças acentuadas se encontram entre as cervejas com e sem álcool. A SB Original apresenta uma UP de 18,4 e a SB Stout de 19,7, enquanto as cervejas SB S/Álcool foi pasteurizada a 95,1 UP e a SB Preta S/Álcool a 98,7 UP.

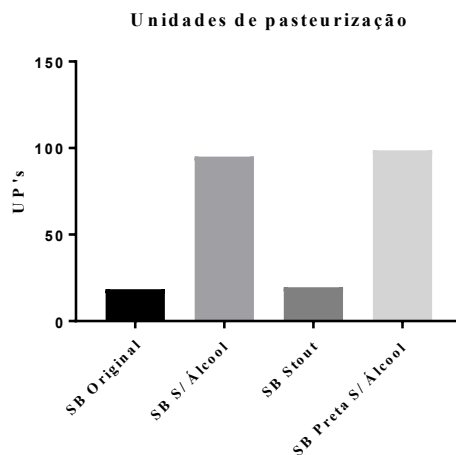


Figura 4.24 Comparação das unidades de pasteurização utilizadas na pasteurização dos controles de cada tipo de cerveja.

Pelo facto de a cerveja ser um produto carbonatado, conter álcool e lúpulo que é um antimicrobiano natural, uma pasteurização suave é o suficiente para a sua estabilização sendo o intervalo aceitável entre 20 e 120 UP.⁵⁶ Está descrito na literatura que o valor para a pasteurização de cervejas com 7% de álcool deve ser 17 UP, que seria o mínimo necessário para a inativação microbiana.⁵⁷ É possível verificar que as cervejas com álcool estão a ser pasteurizadas com valores um pouco superiores o que pode ser justificável pela menor quantidade de álcool presente nas cervejas Super Bock em estudo. No caso de cervejas com menor quantidade de lúpulo ou menor % de álcool já tem de existir uma pasteurização mais severa. Está demonstrado que nas cervejas sem álcool os patogéneos, *E. coli* e *S. typhimurium*, são mais resistentes ao calor entre 4 a 17 vezes comparativamente a cervejas com 5% de álcool. Assim a pasteurização aplicada a este tipo de cervejas tem de ser mais severa sendo o intervalo aceitável entre as 120 e 300 UP.⁵⁶ No caso das SB sem álcool as suas UP utilizadas são inferiores ao limite inferior descrito na literatura.

Pela análise dos 3 parâmetros de pressão interna podemos verificar que o fator que mais as diferencia e que pode influenciar a pressão interna será o teor alcoólico das cervejas. As cervejas com teor alcoólico superior apresentam uma maior concentração de CO₂ dissolvido devido à sua composição que favorece a retenção do gás o que poderá indicar que, na altura da pasteurização, o EC que apresentam poderá não ser o suficiente para a sua acumulação sem a fragilização da garrafa, apesar das UP utilizadas serem as indicadas para este tipo de cerveja e estarem no limite inferior referenciado na literatura. Ao comparar as

cervejas com menor teor alcoólico, verifica-se que estas possuem a mesma quantidade de CO₂ dissolvido o que pode ser justificável pelas diferenças no EC.

O controlo destes fatores é necessário pois, como é visível pela figura 4.25 que demonstra a temperatura das diferentes partes garrafa ao longo do túnel de pasteurização, a zona do ombro é a que irá estar exposta a uma maior temperatura por um maior período de tempo o que a torna a zona mais sensível da garrafa, quer pela fragilidade do vidro, quer pela pressão interna resultante deste aumento da temperatura.

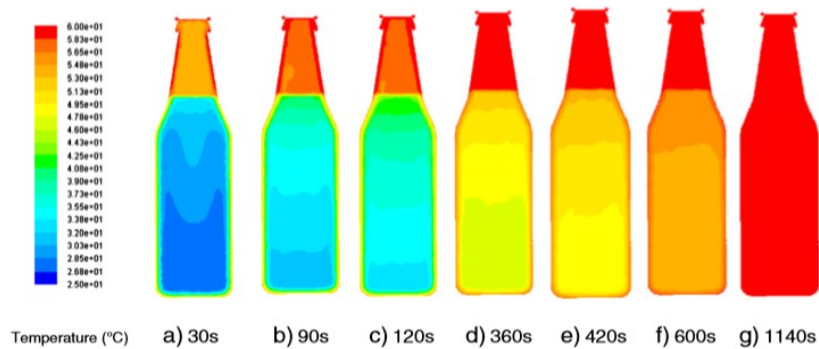


Figura 4.25 Aquecimento das garrafas ao longo do túnel de pasteurização.⁵⁷

5. Conclusões e perspectivas futuras

Com vista a uma redução do desperdício de materiais (garrafas partidas, cerveja desperdiçada, embalagens secundárias e terciárias inutilizáveis), uma maior satisfação dos clientes (maior probabilidade do produto chegar ao consumidor em boas condições), uma redução do recurso à repaletização e remanipulação de paletes, uma redução do número de paletes rejeitadas e um aumento da segurança no local de trabalho, é fundamental perceber quais as causas de quebra das garrafas de vidro de cerveja e alcançar soluções de forma a reduzir a sua incidência.

Relativamente à SB25 foi possível determinar, com as inspeções realizadas, que as quebras evidenciadas pelos clientes não ocorrem em armazém. Assim, será necessário realizar testes de transporte de forma a perceber se será neste ponto que ocorrem as quebras e, caso se verifiquem, testar formas de melhorar o embalamento das garrafas ou dos packs nas paletes, por exemplo, verificando se a implementação de tabuleiros em cada *pack* é vantajosa. Nesta tava, os parâmetros de pressão interna não parecem estar a fragilizar as garrafas pois nenhum deles se encontra alterado relativamente ao controlo de forma a justificar um aumento da pressão interna. As poucas quebras analisadas parecem ter ocorrido principalmente por defeitos de fabrico no vidro, ou seja, será necessário haver um maior controlo feito pelos fornecedores na produção das garrafas e o mesmo se pode concluir em relação à primeira análise feita à SB33, pois também se verificaram defeitos nestas garrafas.

As inspeções às SB33 demonstraram que o novo molde revelou melhorias na quantidade de paletes não conformes, ou seja, o facto de se aumentarem as zonas de contacto da garrafa teve um impacto positivo na integridade da garrafa. Pela análise das posições das quebras e análise fractográfica realizada às quebras foi possível concluir que algumas ocorrem em consequência de um mau manuseamento dos empilhadores. De forma a melhorar este fator seria importante haver uma maior sensibilização das pessoas para o manuseamento destas máquinas e transporte das paletes.

Nas quebras de SB33 é possível verificar que, dos parâmetros de pressão interna analisados, a concentração de CO₂ dissolvida será aquele que poderá ser o responsável por aumentar a pressão interna pois a maioria das amostras apresentam valores significativamente superiores ao controlo. Isto poderá estar a causar a fragilização no vidro levando às quebras por impacto de baixa energia. Para controlar este fator, uma das ações

possíveis a se tomar será o maior controlo dos níveis de CO₂ na altura da maturação da cerveja, diminuindo os intervalos considerados aceitáveis para esta concentração. Estes intervalos devem ser ajustados conforme o tipo de cerveja de acordo com a sua composição química. Para a SB Original não deverá ultrapassar os 5,05 g/L, para a SB Stout este valor poderá ser superior não ultrapassando os 5,25 g/L e para as cervejas sem álcool devem apresentar o intervalo mais restrito não ultrapassando os 5,00 g/L. Naturalmente todos estes intervalos deverão ser testados de forma a não haver alterações nas características organoléticas de cada cerveja e adaptados aos EC.

Relativamente à relação entre as quebras e o tipo de cerveja pode-se concluir que a SB Stout será aquela que necessitará de um maior ajuste do intervalo aceitável de CO₂. Isto porque, para além de ser a que apresentou uma maior percentagem de quebra, é aquela cuja composição química favorece a retenção do gás pois apresenta maior teor alcoólico, maior quantidade de lúpulo, é produzida a partir de maltes escuros e utiliza apenas cevada como cereal não maltado. Estes fatores contribuem para uma maior estabilidade da espuma e consequentemente maior retenção de CO₂ dissolvido. Assim, havendo uma maior concentração de gás no momento da pasteurização, poderá ocorrer uma maior passagem deste do líquido para a fase gasosa acumulando-se no EC levando assim à fragilização do vidro na zona do ombro.

Para além disto, a SB Preta S/Álcool também necessita de ver os seus parâmetros ajustados pois apresenta UP inferiores ao intervalo aceitável, havendo assim a possibilidade de estar a ocorrer uma fermentação, aumentando o CO₂ dissolvido, após a capsulagem das garrafas, para além de também possuir na sua composição parâmetros que favorecem a retenção do CO₂ como o corante alimentar E150c e uma maior quantidade de lúpulo.

Assim, será interessante realizar o mesmo teste de impacto para verificar se existem diferenças na fragilidade da garrafa entre as cervejas com e sem álcool. Esta análise permite também verificar a relação entre a concentração de CO₂ dissolvido e a fragilidade da garrafa de modo a obter um intervalo aceitável de gás em solução adaptado a cada tipo de cerveja.

Será também interessante realizar esta análise aos restantes produtos carbonatados comercializados pela Unicer como a cerveja Cristal e Cristal Preta, para a minimização do número de quebras e haver um maior controlo dos seus parâmetros de pressão interna.

6. Referências bibliográficas

1. Sobre nós. Acedido a 16 de Dezembro de 2016 no web site da Unicer Bebidas S.A.: <http://www.unicer.pt/pt/home-pt/unicer/sobre-nos>
2. Marcas. Acedido a 20 de Abril de 2017 no web site da Unicer Bebidas S.A.: <https://www.unicer.pt/pt/home-pt/unicer/as-nossas-marcas>
3. Historia. Acedido a 20 de Abril de 2017 no web site da Unicer Bebidas S.A.: <http://www.unicer.pt/pt/home-pt/unicer/historia>
4. Centros de produção. Acedido a 20 de Abril de 2017 no web site da Unicer Bebidas S.A.: <http://www.unicer.pt/pt/home-pt/unicer/sobre-nos/centros-de-producao>
5. Unicer no mundo. Acedido a 20 de Abril de 2017 no web site da Unicer Bebidas S.A.: <http://www.unicer.pt/pt/home-pt/unicer/sobre-nos/unicer-no-mundo>
6. Robertson, G. L. *Food Packaging: Principles and Practice*. (CRC Press, 2013).
7. Produtos Super Bock. Acedido a 27 de Abril de 2017 no web site da Super Bock S.A.: <http://www.superbock.pt/media/1411/products-family-en-super-bock.png?width=960>
8. Frank, A. P. *A Handbook of Food Packaging*. (Springer Science and Business Media, 1992).
9. Silva, A. R. Análise de Causas de Quebra de Garrafas de Vidro e Otimização da Estabilidade de Paletização. (Universidade do Porto, 2016).
10. Roop, R. C. *Handbook of Glass Fractography*. (AuthorHouse, 2008).
11. Emblem, A. & Emblem, H. *Packaging Technology: Fundamentals, materials and process*. (Woodhead Publishing, 2012).
12. American Glass Research. Overview of bottle manufacturing. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
13. Klimovitz, R. & Ockert, K. *Beer Packaging*. (Master Brewers Association of the Americas, 2014).
14. Norma NP-3548 (1988). Vidro de embalagem. Instituto Português da Qualidade, Lisboa
15. Simpson, B. *Food Biochemistry and Food Processing*. (Jonh Wiley & Sons, Inc, 2012).
16. Preedy, V. *Beer in Health and Disease Prevention*. (Elsevier Inc., 2009).
17. Kunze, W. *Technology Brewing and Malting*. (VLB Berlim, 2004).
18. Oliver, G. *The Oxford Companion to Beer*. (Oxford University Press, 2012).
19. Zarnkow, M. in *Encyclopedia of Food Microbiology* 209–215 (2014).
20. Baxter, E. & Hughes, P. *Beer: Quality, Safety and Nutricional Aspects*. (The Royal Society of Chemistry, 2011).
21. Super Bock Sem Álcool. Acedido a 24 de Janeiro de 2017 no web site da Super Bock: <http://www.superbock.pt/pt/products/#super-bock-sem-alcool-original?modal=super-bocksemalcooloriginal-read-more>
22. American Glass Research. Loads, stresses and the fracture equation. Acedido a 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
23. American Glass Research. General principles of fracture diagnosis. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
24. Coghe, S. & D'Hollander, H. Impact of dark specialty malts on extract composition and wort fermentation. *J. Inst. Brew.* **111**, 51–60 (2005).
25. Shellhammer, T. & Bamforth, C. in *Color Quality of Fresh and Processed Foods* 192–202 (American Chemical Society, 2008).
26. Super Bock Stout. Acedido a 24 de Janeiro de 2017 no web site da Super Bock: <http://www.superbock.pt/pt/products/#super-bock-stout?modal=super-bock-stout-read-more>
27. Eblinger, H. *Handbook of Brewing: Process, Technology, Markets*. (Wiley-VCH, 2009).
28. Mosher, M. & Trantham, K. *Brewing Science: A Multidisciplinary Approach Por Michael Mosher, Kenneth Trantham*. (Springer Science and Business Media).
29. Ranken, M. D., Kill, R. C. & Baker, C. G. J. *Food Industries Manual*. (Blackie Academic and Professional, 1997).
30. Quinn, G. *Fractography of Ceramics and Glasses*. (National Institute of Standars and Technology, 2016).
31. American Glass Research. Strength of glass. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
32. American Glass Research. Impact. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
33. Monk, P. *Physical Chemistry: Understanding our chemical world*. (Jonh Wiley & Sons, Inc, 2004).
34. American Glass Research. Internal pressure. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt

35. Norma NP-3552 (1988). Características de resistência das garrafas. Instituto Português de Qualidade, Lisboa.
36. Bahadur, B. *Brewing - Apractical approach*. (Notion Press, 2016).
37. Fennema, O. R. *Food Chemistry*. (Marcel Dekker, 1996).
38. American Glass Research. Vertical Load. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
39. Bradt, R. C. The fractography and crack patterns of broken glass. *J. Fail. Anal. Prev.* (2011).
40. American Glass Research. Thermal shock.. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
41. American Glass Research. Stress concentrators. Acedido em 10 de Dezembro de 2016 em: intranet.unicer.pt
42. Murer, G. & Gautsch, J. *Selective CO₂ measurement for beverages with the new Multiple Volume Expansion Method*. (2016).
43. Testing Equipment. Acedido a 25 de Maio de 2017 no web site do American Glass Research: <http://www.americanglassresearch.com/products/testing-equipment>
44. Hockey, B. J. & Rice, R. W. *The Science of Ceramic Machining and Surface Finishing II*. (National Bureau of Standards Special Publication, 1978).
45. Tips to Help Control Internal Pressure in Packaged Beer. Acedido a 1 de Junho de 2017 no web site do Beer Canada's Product Quality Committee: <https://industry.beercanada.com/industry-guidancetipshelp-control-internal-pressure-packaged-beer>
46. Ficha tecnica. Acedido a 15 de Maio de 2017 no web site da Unicer Bedidas S.A.: <https://www.unicer.pt/pt/home-pt/marcas/cervejas/super-bock#3>
47. Hardwick, W. A. *Handbook of Brewing*. (Marcel Dekke, Inc, 1995).
48. Blasco, L., Viñas, M. & Villa, T. G. Proteins influencing foam formation in wine and beer: The role of yeast. *Int. Microbiol.* **14**, 61–71 (2011).
49. Liguori, L. *et al.* Production and characterization of alcohol-free beer by membrane process. *Food Bioprod. Process.* **94**, 158–168 (2015).
50. Ashurst, P. & Hargitt, R. *Soft Drink and Fruit Juice Problems Solved*. (CRC Press, 2009).
51. Kamuf, W., Nixon, A., Parker, O. & Barnum, G. C. Overview of Caramel colors. *Cereal Foods World* **48**, 64–69 (2003).
52. Myers, D. V. & Howell, J. C. Characterization and specifications of caramel colours: An overview. *Food Chem. Toxicol.* **30**, 359–363 (1992).
53. Field, S. Q. *Why There's Antifreeze in Your Toothpaste*. (Chicago Review Press, 2008).
54. Bamforth, C. *Brewing Materials and Processes*. (Elsevier Inc., 2016).
55. Burkus, Z. & Temelli, F. Stabilization of emulsions and foams using barley β -glucan. *Food Res. Int.* **33**, 27–33 (2000).
56. Simpson, R. *Engineering Aspects of Thermal Food Processing*. (CRC Press, 2009).
57. Bhuvaneshwari, E. & Anandharamakrishnan, C. Heat transfer analysis of pasteurization of bottled beer in a tunnel pasteurizer using computational fluid dynamics. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **23**, 156–163 (2014).
58. Imagem ilustrativa da rede cristalina do vidro de garrafa. Acedido em 9 de Janeiro de 2017 em: <http://www.cram.com/flashcards/c7-covalent-bonding-6666159>
59. Imagem ilustrativa da rede amorfa do vidro de garrafa. Acedido em 20 de Novembro de 2016 em: <http://www.physicsexperiment.co.uk/content/glass.html&bvm=bv>.
60. Fabricação. Acedido a 7 de Dezembro de 2016 no web site da Asociacion Nacional de Fabricantes de Envases de Vidrio: <http://www.anfevi.com/el-envase-de-vidrio/fabricacion/>
61. The Forming Process. Acedido em 6 de Dezembro de 2016 no web site Bucher Emhart Glass: <http://www.emhartglass.com/products/container-forming/process-products/the-forming-process>

