

# **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE EMBALAGENS DE AÇO FRENTE AO PROBLEMA DE SULFURAÇÃO - METODOLOGIA, NORMATIZAÇÃO E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AMANDA U. **CIMINO**<sup>1</sup>; FIORELLA B.H. **DANTAS**<sup>2</sup>;

Nº 0901005

## **Filiação Institucional**

ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos - Av. Brasil, 2880 - Jd. Brasil. CEP:13070-178 – Campinas, SP, Brasil.

## **Resumo**

A sulfuração negra é a reação do ferro da embalagem metálica com o enxofre presente em certos alimentos. Apesar de não afetar as características de paladar e toxicidade do produto, essa reação altera negativamente a aparência do mesmo, sendo um freqüente problema na indústria alimentícia, e, mais recentemente na indústria brasileira de carne em conserva.

O presente trabalho objetivou o levantamento bibliográfico sobre o tema sulfuração negra, a realização de testes pilotos de resistência à sulfuração em tampas para latas de carne em conserva e a caracterização das mesmas.

O estudo permitiu verificar que há muitas referências científicas, que datam das décadas de 60 e 70, e poucas informações normativas sobre o assunto. Os testes demonstraram que as condições de tratamento térmico e a variedade do alimento afetam a sulfuração negra e que o método utilizado nos ensaios é adequado para a avaliação do comportamento dos materiais de embalagem em relação ao problema de sulfuração.

## **Abstract**

Sulphide black is a reaction that involve the iron from metal packaging and the sulphur in some food components. Despite this reaction doesn't affect sensory and health characteristics, it changes the product appearances becoming a frequently problem in foods industry, and, recently, in brazilian meat industry.

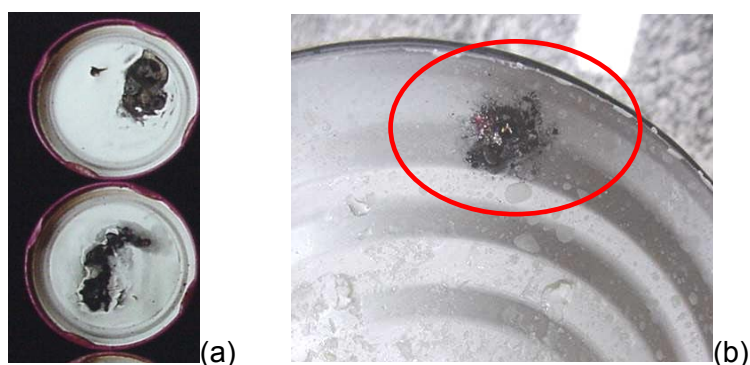
1. BOLSISTA CNPq: Graduação em Engenharia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas-SP, ✉ [acimino17@gmail.com](mailto:acimino17@gmail.com)
2. ORIENTADOR: Pesquisador, CETEA/ITAL, Campinas-SP

The objective of this work was to find scientific references about sulphide black, to test some end samples in different conditions and makes the characterization of the ends materials.

The study showed that there are a lot of scientific studies about sulphide, which date from the 60s and 70s, and no normative information. The experiments showed that the heating process and kind of food affects the sulphide formation and that the methodology used is recommended to analyze the metal packaging behavior in front of sulphide problem.

## Introdução

Manchas escurecidas encontradas algumas vezes em embalagens metálicas acondicionando produtos alimentícios são atribuídas a duas reações de interação da embalagem com o produto. Essas reações, conhecidas como sulfuração, ocorrem quando certos produtos, ditos sulfurosos, reagem com os compostos da folha-de-flandres ou folha cromada (estanho ou ferro), formando sulfetos coloridos (negros, violeta ou marrom) conforme apresentado na Figura 1, os quais podem surgir independentemente da presença de verniz.



**FIGURA 1.** Fotografias ilustrando o depósito negro observado em tampas metálicas com ocorrência de sulfuração negra: (a) tampas para palmito, (b) tampa para produto cárneo.

Um tipo específico de sulfuração, chamado sulfuração negra, é proveniente da reação do íon sulfeto com o ferro, o produto resultante é uma mancha preta pouco aderente, que se dispersa facilmente sobre a embalagem ou por meio do produto, afetando de forma significativa o seu aspecto. A sulfuração não apresenta qualquer reflexo do ponto de vista de saúde pública. Seu efeito restringe-se à aparência visual negativa, que pode repercutir em rejeição do produto pelos consumidores.

No diagnóstico de causas de processos de sulfuração devem ser verificadas as características do material metálico, as condições de acondicionamento e processamento do produto e o tipo e qualidade do verniz aplicado à embalagem.

## Material e Métodos

Foram avaliadas duas amostras de tampas de latas para *corned beef*, identificadas como “boa” e “ruim”. As amostras foram caracterizadas conforme descrito por Dantas et al (1996). Os testes pilotos foram realizados nas duas amostras de tampa segundo metodologia descrita por Briton (1975) alterando-se os alguns parâmetros conforme mostra a Tabela 1. Os resultados dessas determinações foram tratados estatisticamente por meio de análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste da Mínima Diferença Significativa (LSD), considerando-se um nível de erro de 5%, através do programa Statistica versão 5.0 (1995). Além disso, algumas amostras foram selecionadas para a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) para verificação da presença e intensidade dos elementos ferro e enxofre no material submetido aos testes.

**TABELA 1.** Tratamentos realizados de acordo com tempo, temperatura e fonte de enxofre.

Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fonte de enxofre	Condição da superfície do verniz
1*	110	120	L-cisteína 0,3	riscada
2*	110	120	L-cisteína 0,3	não riscada
3	110	60	L-cisteína 0,3	riscada
4	110	60	L-cisteína 0,3	não riscada
5	110	150	L-cisteína 0,3	riscada
6	100	150	L-cisteína 0,3	não riscada
7	100	120	L-cisteína 0,3	riscada
8	121	120	L-cisteína 0,3	não riscada
9	121	120	L-cisteína 0,3	riscada
10	110	120	L-cisteína 0,3	não riscada
11	110	120	L-cisteína 0,1	riscada
12	110	120	L-cisteína 0,1	não riscada
13	110	120	L-cisteína 0,5	riscada
14	110	120	L-cisteína 0,5	não riscada
15	110	120	Cebola branca	riscada
16	110	120	Cebola branca	não riscada
17	110	120	Cebola roxa	riscada
18	110	120	Cebola roxa	não riscada

\*Os tratamentos 1 e 2 representam as condições padrão.

## Resultados e Discussão

### 1. Levantamento bibliográfico

Durante o levantamento bibliográfico, não foram encontradas normas sejam da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da American Society for Testing and Materials (ASTM) ou da International Organization for Standardization (ISO) relacionadas especificamente ao tema em estudo. Procedeu-se a realização do levantamento bibliográfico na busca de artigos científicos ou outros materiais relacionados ao tema sulfuração negra. Foram levantados muitos estudos científicos relacionados ao assunto, os quais revelaram uma forte influência das condições de tratamento térmico e do alimento (conservação, armazenamento, qualidade da matéria prima e etc) sobre a sulfuração. Essa etapa do trabalho foi essencial para o delineamento dos testes pilotos cujos resultados são apresentados a seguir.

### 2. Testes Pilotos

Na Tabela 2 é apresentado um resumo dos resultados obtidos nos testes pilotos realizados nas diferentes condições. Os resultados obtidos permitiram verificar que o verniz utilizado nas amostras, classificadas como “boa” e “ruim”, não exerceu influência sobre a ocorrência de sulfuração, fato esse que pode ser explicado pelos resultados obtidos nos ensaios de aderência e grau de cura realizados para a caracterização do envernizamento interno, nos quais a amostra identificada como “boa” apresentou pior desempenho.

**TABELA 2.** Resultados dos testes pilotos.

Parâmetro comparado	Presença/ausência de risco	Amostra	Parâmetro
Temperatura (100/110/121°C)	Riscada ≠ Não-Riscada	Boa =Ruim	110 ≠ 100≠ 121
Tempo (60/120/150 min)	Riscada≠ Não-Riscada	Boa ≠ Ruim	60 ≠ 150 = 120
Concentração de L-cisteína (0,1/ 0,3 /0,5%)	Riscada ≠ Não-Riscada	Boa =Ruim	0,1% ≠ 0,3% ≠ 0,5%
Cebola (roxa /branca)	Riscada = Não-Riscada	Boa =Ruim	cebola branca ≠ cebola roxa
Fonte de enxofre (cebola / L-cisteína )	Riscada ≠ Não-Riscada	Boa =Ruim	cebola ≠ cisteína

(1) O sinal “=” indica que não há diferença estatisticamente significativa ao nível de erro de 5% entre as amostras.

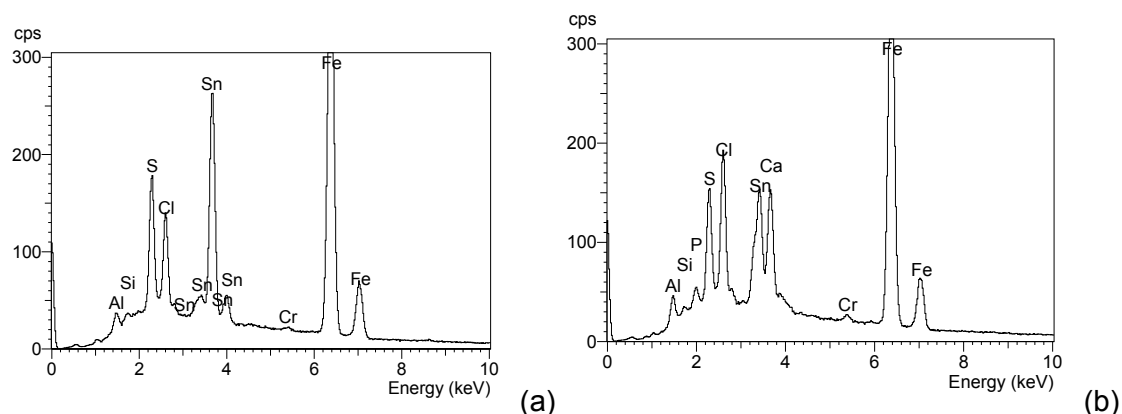
(2) O sinal “≠” indica que há diferença estatística significativa ao nível de erro de 5% entre as amostras.

As condições de tratamento térmico, juntamente com a presença de riscos na amostra, são os fatores que mais exercem influência sobre a formação de depósitos escuros. A variação de temperatura e de concentração de L-cisteína na solução, tanto acima quanto

abaixo das condições padrão, correspondem à variações na formação dos depósitos. Apesar do aumento do tempo de processamento não aumentar a formação de depósitos escuros, os resultados sugerem que a redução do tempo de tratamento térmico, com garantia da segurança do produto, pode ser eficiente para a redução da ocorrência de sulfuração.

Pode-se observar que, em todos os parâmetros analisados, a presença de riscos exerce influência sobre a presença de sulfuração nas amostras, com exceção das amostras tratadas com solução de cebola, visto que nessas regiões o metal encontra-se exposto e susceptível a reação com o enxofre proveniente do alimento. Essa exceção deve-se ao fato de ausência quase que total de sulfuração tanto nas partes riscadas quanto não riscadas, quando o processamento térmico foi realizado com cebola, principalmente com cebola roxa, o que também explica a diferença encontrada entre o processamento com cebola e com solução de L-cisteína. A literatura cita algumas possíveis explicações para a diferença de formação dos depósitos em diferentes variedades de alimento, tais como, a concentração de L-cisteína (que pode ser mais baixa na cebola que na solução padrão), a concentração de fosfatos e a diferente textura do produto. Apesar das amostras terem apresentado maior incidência de sulfuração com a solução simulante do que com o alimento, essa solução é citada por Briton (1975) como um bom simulante de fonte enxofre para alimentos em geral.

A análise complementar realizada por MEV/EDX nos pontos onde ocorreram os depósitos negros mostrou em 80% dos espectros obtidos a presença de enxofre (S), indicando, nesse caso, que esses depósitos eram compostos de FeS independentemente do simulante utilizado. 30% dos espectros apresentaram os elementos pertencentes à folha metálica (Sn e Fe) sem a presença de S e 35% dos espectros apresentaram fósforo (P), além de S e Fe, indicando também a formação de  $\text{Fe}_3\text{PO}_4$  nos depósitos. Somente quando foi utilizada solução de L-cisteína como simulante não foi verificada a presença de outros elementos como P e Ca mostrando que essa condição de ensaio apresenta maior relação com o problema observado na prática. Na Figura 2 são apresentados espectros representativos do ensaio realizado com L-cisteína e do ensaio realizado com cebola roxa.



**FIGURA 2.** Espectros representativos do ensaio realizado com L-cisteína (a) e do ensaio realizado com cebola roxa (b).

### Conclusão

O estudo realizado para avaliação do desempenho de embalagens de aço frente ao problema de sulfuração permitiu verificar que: existem poucas informações normativas a respeito da sulfuração negra, tanto em relação à padrões quanto à aplicação de análises técnicas; os fatores que exercem influência sobre a reação de sulfuração a um nível de significância de 95% são a presença de riscos na amostra, a temperatura e tempo de tratamento térmico, a concentração de L-cisteína e a variedade do alimento. Além disso, o estudo realizado permitiu verificar que a metodologia utilizada neste trabalho nas condições padrão é adequada para ensaio de resistência sulfuração e que, apesar de ainda ser muito utilizado na indústria de forma geral, o ensaio realizado com alimentos, como a cebola, podem minimizar o efeito principalmente na mudança de especificação do verniz e/ou do material metálico especificamente para a reação de sulfuração negra.

### Agradecimentos

Ao CNPQ pela oportunidade e concessão da bolsa, ao ITAL pela oportunidade, apoio e incentivo e à Bertin S/A pela cessão das amostras.

### Referências Bibliográficas.

BRITTON, S. C. et al. **Tin versus corrosion**. Middlesex International Tin Research Institute. I.T.R.I., 1975. 108 p. (Publication n. 510).

DANTAS, S. T. et al. **Avaliação de qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: ITAL/CETEA, 1996. 317 p.