



UNICAMP

IORELLA BALARDIN HELLMEISTER DANTAS

**“SULFURAÇÃO NEGRA EM CARNE ENLATADA: EFEITO DOS
PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO E DA EMBALAGEM”**

CAMPINAS

2014



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

IORELLA BALARDIN HELLMEISTER DANTAS

**“SULFURAÇÃO NEGRA EM CARNE ENLATADA: EFEITO DOS
PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO E DA EMBALAGEM”**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Tecnologia de Alimentos

Orientadora: Profa. Dra. Marise Aparecida Rodrigues Pollonio

Co-Orientadora: Dra. Sílvia Tondella Dantas

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA IORELLA BALARDIN
HELLMEISTER DANTAS E ORIENTADA PELA PROFA. DRA.
MARISE APARECIDA RODRIGUES POLLONIO**

Profa. Dra. Marise Aparecida Rodrigues Pollonio

CAMPINAS

2014

Ficha Catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

D235s Dantas, Fiorella Balardin Hellmeister, 1975-
Sulfuração negra em carne enlatada: efeito dos parâmetros de processamento e da embalagem / Fiorella Balardin Hellmeister Dantas. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.
Orientador: Marise Aparecida Rodrigues Pollonio.
Coorientador: Sílvia Tondella Dantas
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.
1. Latas. 2. Embalagens. 3. Sulfuração. 4. Carne enlatada. I. Pollonio, Marise Aparecida Rodrigues. II. Dantas, Sílvia Tondella. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Sulphide black in canned meat: effects of processing and packaging parameters

Palavras-chave em inglês:

Cans

Packaging

Sulphide black

Canned meat

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Doutora em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Marise Aparecida Rodrigues Pollonio [Orientador]

Beatriz Maria Curtio Soares

Flávio Luís Schmidt

Pedro Esteves Duarte Augusto

Rodrigo Rodrigues Petrus

Data de defesa: 04-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora

Profa. Dra. Marise Ap. Rodrigues
Pollonio
DTA / FEA / UNICAMP
Orientadora

Dra. Beatriz Maria Curtio Soares
CETEA / ITAL
Membro Titular

Prof. Dr. Flávio Luis Schmidt
DTA / FEA / UNICAMP
Membro Titular

Prof. Dr. Pedro Esteves D. Augusto
LAN / ESALQ / USP
Membro Titular

Prof. Dr. Rodrigo Rodrigues Petrus
FZEA / USP
Membro Titular

Profa. Dra. Ana Lúcia da S. C.
Lemos
CTC / ITAL
Membro Suplente

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues
Anjos
DTA / FEA / UNICAMP
Membro Suplente

Prof. Dr. José A. Fonseca Faria
DTA / FEA / UNICAMP
Membro Suplente

Resumo

Neste trabalho estudaram-se os parâmetros promotores da sulfuração negra em produto cárneo em conserva na busca de estratégias tecnológicas para reduzir ou evitar sua ocorrência. Na primeira parte do trabalho foram avaliados os parâmetros de processamento e embalagem que promovem a sulfuração negra em carne bovina em conserva (*corned beef*) acondicionada em latas de aço determinando-se assim quais são os aspectos a serem controlados na condição atualmente utilizada nas plantas de processamento do produto. Em seguida avaliou-se a composição das manchas negras formadas e a exposição do aço base, que permitiram verificar que a presença da mancha de sulfuração negra estava sempre associada à exposição metálica, principalmente na região de recravação onde há maior sollicitação mecânica do verniz. Esse fato indicou que apesar da possibilidade de permeação dos íons de enxofre pelo verniz, para a reação ocorrer há necessidade de falha na camada de verniz em qualquer região da lata. Verificou-se também que as manchas eram compostas de aminoácidos e outros componentes do produto, assim como carbono e oxigênio, mostrando a influência do processo de acondicionamento do produto na ocorrência da sulfuração negra. Foram avaliadas também as possibilidades de adição de zinco à formulação do produto e do verniz epóxi fenólico alumínio, as quais permitiram verificar que o tratamento térmico de 125 °C por 65 min combinado com concentração de zinco de 10 mg.kg⁻¹ foi o que apresentou menor incidência de sulfuração na tampa e indicaram que a utilização de verniz interno epóxi fenólico com alumínio mais 6% de zinco é uma opção na prevenção da reação de sulfuração negra. Por fim, através de solução modelo, avaliou-se a influência da adição de agente quelante (EDTA – sais do ácido etilenodiamino tetracético) no produto. Os resultados obtidos na quarta e última parte deste trabalho mostraram que a adição de EDTA à solução catalisadora foi eficiente quanto à prevenção da reação de sulfuração negra, porém há necessidade de estudos futuros para determinação da concentração adequada e avaliação de sua influência na ação do nitrito de sódio em relação à cor e à segurança alimentar.

Palavras-chave: Latas, embalagem, sulfuração, carne enlatada, proteínas sulfuradas, ferro, enxofre

Abstract

The present work studied the parameters that promote sulfide black in corned beef in order to find technological strategies to reduce or prevent its occurrence. Firstly, it was evaluated the packaging and processing parameters that promote sulfide black in corned beef and determined which aspects that should be controlled in the condition currently used in product processing plants. Then, it was evaluated the composition of the black spots and iron exposure which allowed to verify that the black stain was always associated with the metal exposure, since most of the cans exhibited stain along the double seam. This fact indicated that despite the possibility of permeation of sulfur ions through the lacquer to the reaction occurrence a fail in the coating layer is required in some can region. It was also verified that the black stain was comprised of amino acids and other components coming from the product, including carbon and oxygen, showing the effect of the packaging process in the occurrence of sulfide black. The influence of the addition of zinc in canned meat product and in the internal lacquer of the package was also evaluated to prevent the reaction. The results showed that the heat treatment of 125 °C per 65 min with zinc concentration of 10 mg.kg⁻¹ presented the lowest incidence of spots in the lids, furthermore the results suggest the use of lacquer epoxy phenolic with aluminium and 6% of zinc as an option in the sulfide black prevention. Finally, using model solution it was evaluated the influence of EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid salts) addition in canned meat product. Results suggest the use of EDTA as an option in the sulfide black prevention, but future studies using the product are necessary to determine the appropriate concentration and assessment of their influence on the action of sodium nitrite in relation to color and food safety.

Keywords: Cans, packaging, sulphide black, canned meat, sulphur-containing proteins, iron, sulphur

Sumário

Banca Examinadora	v
Lista de Ilustrações	xxi
Lista de Tabelas	xxv
Capítulo 1: Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica.....	1
1.1 Introdução	3
1.2. Objetivos	5
1.3. Revisão Bibliográfica.....	7
1.3.1 Embalagens metálicas.....	7
1.3.2 Folha de flandres	8
1.3.3 Processo de fabricação de latas de três peças	13
1.3.4 Interações entre embalagens metálicas e alimentos	20
1.3.4.1 Corrosão	20
1.3.4.2 Sulfuração	21
1.3.5 Sulfuração negra.....	24
1.3.5.1 Parâmetros que influenciam o processo de sulfuração.....	26
1.3.6 Carne bovina em conserva (<i>Corned beef</i>)	31
1.3.7 Propriedades funcionais das proteínas da matriz cárnea	38
1.3.8 Considerações finais.....	41
1.4 Referências	42
Chapter 2: The effects of processing and packaging parameters on the occurrence of sulphide black in canned meat	51
Summary	53
Resumo	54
2.1 Introduction.....	55
2.2 Materials and methods	57
2.2.1 Product	57
2.2.2 Cans	58
2.2.3 Processing	58
2.2.4 Experimental batches	59

2.2.5 Evaluation of the cans with the product	60
2.3 Results and discussion.....	62
2.3.1 Product	62
2.3.2 Characterization of the metallic material and internal lacquer used in the can production	62
2.3.3 Evaluation of cans with the product	63
2.4 Conclusion.....	71
2.5 References	72
Chapter 3: The use of Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared spectrometry on the evaluation of sulphide black in canned meat	77
Abstract	79
Resumo	80
3.1 Introduction.....	81
3.2 Methodology.....	82
3.2.1 Materials	82
3.2.2 Methods.....	83
3.2.2.1 Characterization of Metal Exposure	83
3.2.2.2 SEM-EDX Analysis	84
3.2.2.3 Infrared Analysis	84
3.2.2.4 Statistical Analysis	84
3.3 Results and Discussion	84
3.3.1 Characterization of Metal Exposure	84
3.3.2 SEM-EDX Analysis	87
3.3.3 Infrared Analysis	96
3.4 Conclusion.....	98
3.5 References	98
Capítulo 4: Adição de zinco ao verniz da lata e ao produto cárneo em conserva e seus impactos na sulfuração negra.....	103
Resumo	105
Abstract	107
4.1 Introdução.....	109

4.2 Material e métodos	112
4.2.1 Embalagem (tampas e latas)	112
4.2.2 Produto.....	112
4.2.3 Avaliação preliminar da adição de zinco em produto cárneo em conserva por meio de solução simulante.....	113
4.2.4 Avaliação da adição de zinco no verniz aplicado internamente	116
4.2.4.1 Caracterização do zinco adicionado.....	116
4.2.4.2 Porosidade do verniz na lata com fundo recravado pelo método químico.....	117
4.2.4.3 Avaliação da porosidade na região de recravação do fundo (<i>Bottom seam porosity</i>).....	117
4.2.4.4 Avaliação visual das latas e dos blocos de carne	118
4.2.4.5 Determinação de zinco na carne bovina em conserva.....	118
4.2.5 Análise estatística	119
4.3 Resultados e discussão	119
4.3.1 Avaliação preliminar da adição de zinco em produto cárneo em conserva por meio de solução simulante.....	119
4.3.2 Determinação de zinco no produto cárneo em conserva	124
4.3.3 Avaliação da adição de zinco no verniz aplicado internamente	125
4.3.3.1 Porosidade do verniz pelo método químico e porosidade na região de recravação do fundo (<i>Bottom seam porosity</i>).....	126
4.3.3.2 Avaliação visual	129
4.4 Conclusões	132
4.5 Referências.....	132
Capítulo 5: Avaliação da influência da adição de agente quelante (EDTA) em solução simulante de produto fonte de aminoácidos sulfurados	137
Resumo	139
Abstract	140
5.1 Introdução.....	141
5.2 Material e métodos	144

5.2.1 Avaliação da adição de EDTA em solução simulante de produto fonte de aminoácidos sulfurados	144
5.2.2 Determinação de ferro na carne bovina em conserva.....	147
5.2.3 Análise estatística	148
5.3 Resultados e discussão	148
5.3.1 Avaliação da adição de EDTA em solução simulante de produto fonte de aminoácidos sulfurados	148
5.3.2 Aspectos relacionados à adição do EDTA ao produto cárneo em conserva.....	150
5.4 Conclusões	153
5.5 Referências.....	154
Conclusões Gerais	157
Sugestões para trabalhos futuros.....	159

*“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor,
mas lutamos para que o melhor fosse feito.”*

Martin Luther King

À minha família,
Ao Tiago
e aos meus filhos Carolina e
Henrique dedico.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Campinas e à Faculdade de Engenharia de Alimentos agradeço pela oportunidade da realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelo auxílio financeiro.

Ao Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA) do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) por disponibilizar a infraestrutura e os equipamentos.

À Profa. Dra. Marise Aparecida Rodrigues Pollonio, agradeço pela orientação, pela confiança depositada em mim e em meu trabalho e pela oportunidade de conhecer um pouco mais sobre o maravilhoso mundo da Tecnologia de Produtos Cárneos. Sem o seu apoio, conselhos e ensinamentos a realização deste doutorado não seria possível.

À pesquisadora do CETEA/ITAL, Dra. Sílvia Tondella Dantas, pela co-orientação e oportunidade de realizar este trabalho, pela confiança e conhecimentos transmitidos em todos estes anos de convivência.

Agradeço aos membros da banca examinadora, Dra. Ana Lúcia da S. C. Lemos (CTC/ITAL), Dra. Beatriz M. C. Soares (CETEA/ITAL), Prof. Dr. Carlos A. R. Anjos (DTA/FEA/UNICAMP), Prof. Dr. Flávio Luis Schmidt (DTA/FEA/UNICAMP), Prof. Dr. José A. F. Faria (DTA/FEA/UNICAMP), Prof. Dr. Pedro Esteves D. Augusto (LAN/ESALQ/USP) e Prof. Dr. Rodrigo R. Petrus (FZEA/USP) pelas correções, opiniões e sugestões que contribuíram para a valorização deste trabalho.

Às bolsistas de iniciação científica Amanda de Urquidi Cimino, Lívia Calegari Jorge, Carolina Cruz Maduro Albers e Ana Paula da Silva Bernardo que colaboraram incansavelmente para que este trabalho fosse realizado, minha eterna gratidão.

Aos colegas do CETEA, Elisabete S. Saron, Sandra B. M. Jaime, Paulo H. M. Kiyataka, Jozeti A. B. Gatti, Anna Lúcia Mourad, Marisa Padula, Leda Coltro, Rosa M. V. Alves, Claire I. G. L. Sarantópoulos, Léa M. de Oliveira, Danielle Ito, Aline Lemos, Paula F. J. Bócoli, Daniela Menegueli, Daniele F. Borges e Andréa G. de Araújo pelo inestimável apoio em todos os momentos.

À Christiane Q. Moreira, Daniela Mary Yamashita, Pitucha (Maria do Patrocínio Villas Boas), Gabriela Cestari, Daniele Brogliato e Cidinha pelo auxílio nas análises.

À Ana Cândida Krasilchik e Marta C. Cuervo pela ajuda na elaboração de referências e Patrícia Citrângulo pela editoração dos trabalhos científicos.

Agradeço à empresa JBS S.A. e seus funcionários pelo fornecimento das latas, da matéria-prima e por todo o apoio no decorrer do trabalho.

À minha família, agradeço pelo apoio e por tudo que representam em minha vida.

Ao meu marido Tiago B. H. Dantas, meu amor, meu companheiro, meu amigo, minha inspiração, quanta admiração! Agradeço pela imensa compreensão e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos (todos sem exceção!).

Aos meus filhos Carolina e Henrique que entenderam sem questionar os momentos de ausência. Vocês são a razão e a motivação. Muito obrigada pelo amor incondicional e verdadeiro.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Lista de Ilustrações

Capítulo 1

Figura 1.1. Seção transversal da folha de flandres.	9
Figura 1.2. Estágios de formação de uma lata de três peças eletrossoldada: (1) <i>blank</i> sendo conformado, (2) eletrodo de cobre, (3) eletrodos de solda, (4) contato dos eletrodos de cobre, (5) cobre enviado para reciclagem.....	16
Figura 1.3. Etapas da produção da lata de <i>corned beef</i> de 340 g: (a) tubo de seção retangular com os quatro cantos arredondados; (b) pré-conformação do tubo, aplicação do verniz do <i>side stripe</i> e cura; (c) tubo de seção retangular entrando na expansora; (d) corpo conformado em troncopiramidal na expansora Sabatier.	17
Figura 1.4. Primeira (a) e segunda (b) operação de recravação.....	18
Figura 1.5. Cisteína (a), cistina (b) e metionina (c).....	23
Figura 1.6. Representação esquemática da sulfuração negra na superfície metálica.....	25
Figura 1.7. Fotografias ilustrando o composto escuro de FeS na superfície do produto (a) e na tampa da lata (b).....	25
Figura 1.8. Fotografias das tampas das latas de carne em cubos segundo Dantas et al. (2012): verniz epóxi fenólico (a) e verniz epóxi fenólico adicionado de pasta de alumínio (b).	30
Figura 1.9. Sulfuração negra verificada em lata de carne em cubos mantida 12 dias em temperatura ambiente somente perfurada na tampa (mesma região da mancha).	31
Figura 1.10. Embalagens utilizadas no acondicionamento de <i>corned beef</i> : (a) e (b) abertura convencional com chave, (c) e (d) sistema de fácil abertura (<i>easy-open</i>).	36
Figura 1.11. Blocos de <i>corned beef</i> com a distribuição da gordura característica: (a) vista lateral e (b) vista de topo.	37

Capítulo 2

Figure 2.1. Amino acids dissociation.....	56
Figure 2.2. Photographs showing the can (a), the bottom (b), and the lid (c) used in this study.	58
Figure 2.3. Photographs showing the test pieces after the test of the cure degree by absorbing the dyes (methyl violate): (a) lacquer with normal cure (200 °C), (b) supercured lacquer (220 °C).	63
Figure 2.4. Frequency of sulphide black occurrence in each Degree established in Table 2.2.	65
Figure 2.5. Photographs showing the Degrees given to stains or black spots: (a) and (b) Zero Degree, (c) Degree 1, (d) Degree 2, (e) Degree 3, (f) impression of stain Degree 3 on the can.	66
Figure 2.6. Average results and the interval of 95% reliability in the net weight determined in the twenty experimental batches.	68
Figure 2.7. Average results, minimum and maximum volume of gas determined in twenty experimental batches.	69

Capítulo 3

Figure 3.1. Cell system used for iron evaluation value (IEV).....	83
Figure 3.2. Mean results of the iron-exposed value (IEV) for the cans containing corned beef.	86
Figure 3.3. Photomicrographs of the test pieces showing the lids with black stains, obtained by SEM/EDX system: (a), (b), (c) and (d) lids with 2.8 g.m ⁻² tin layer and normal cure lacquer; (e) and (f) lids with 2.8 g.m ⁻² tin layer and supercured lacquer; (g) and (h) lids with 5.6 g.m ⁻² tin layer and normal cure lacquer; (i) and (j) lids with 5.6 g.m ⁻² tin layer and supercured lacquer. The pictures (a), (c), (e), (g) and (i) were obtained by SE detector, and the pictures (b), (d), (f), (h) and (j) were obtained by BSE detector.....	89
Figure 3.4. Photomicrographs of corned beef with black stains obtained by SEM/EDX obtained by SE detector.	90

Figure 3.5. Spectral microanalysis of the stains collected from both the product and the surface of the can lids of corned beef: (a) stain collected from the product; (b) stain in the intentionally scratched lid with 2.8 g.m ⁻² tin layer; (c) stain in lid with 2.8 g.m ⁻² tin layer; (d) stain in lid with 5.6 g.m ⁻² tin layer; (e) stain in intentionally scratched lid sample with 5.6 g.m ⁻² tin layer and (f) lacquer.	94
Figure 3.6. Cross section view of the double seam obtained by WACO VSM II system for the can lid of corned beef.....	95
Figure 3.7. Photographs illustrating the sulphide black in the seaming position (a) and (b) and metal exposure evidenced by the application of copper sulfate (c). ...	95
Figure 3.8. Spectra obtained by ATR-FTIR representing both the stains on the fat (a) and fat only (b).	97

Capítulo 4

Figura 4.1. Ilustração esquemática da ação combinada do alumínio (Al) e do zinco (Zn) na superfície do verniz: (a) sem porosidade do verniz e do revestimento metálico, (b) poro no verniz e no revestimento metálico e reação preferencial com o zinco.	111
Figura 4.2. Fotografias ilustrando o risco realizado (a), a preparação das tampas para a realização do ensaio (b) e o pote hermético utilizado como célula no ensaio de avaliação da resistência à sulfuração com simulante (c).	115
Figura 4.3. Imagem ilustrando o volume de solução de sulfato de cobre utilizada no ensaio de porosidade pelo método químico.	117
Figura 4.4. Imagem ilustrando o volume de solução de cloreto de sódio e de ácido acético utilizada no ensaio de <i>bottom seam porosity</i>	118
Figura 4.6. Fotografias ilustrando as tampas após ensaio com as soluções de L-Cisteína: (a) face interna a 110 °C po 120 min sem adição de zinco, (b) face externa a 110 °C por 120 min sem adição de zinco, (c) face interna a 121 °C por 80 min com 50 mg.kg ⁻¹ de zinco, (d) face externa a 121 °C por 80 min com 50 mg.kg ⁻¹ de zinco, (e) face interna 125 °C por 65 min com 50 mg.kg ⁻¹ de zinco, (f) face externa 125 °C por 65 min com 50 mg.kg ⁻¹ de zinco, respectivamente.....	122

Figura 4.7. Gráfico de contorno da interação tratamento térmico versus adição de zinco com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para a face externa, onde T-1 = 121 °C por 80 min; T0 = 110 °C por 120 min; T1 = 125 °C por 65 min; Z-1 = 10 mg.kg ⁻¹ ; Z0 = sem adição de zinco; Z1 = 50 mg.kg ⁻¹	124
Figura 4.8. Fotografias obtidas em sistema MEV/EDX com elétrons retroespalhados (BSE): (a) verniz epóxi fenólico alumínio, (b) verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco.....	126
Figura 4.9. Fotografias ilustrando a exposição metálica: (a), (b) e (c) verniz epóxi fenólico alumínio, (d), (e) e (f) verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco.	129
Figura 4.10. Fotografias ilustrando as latas com produto após o processamento: (a) produto com mancha na região da bandeirinha da tampa, (b) produto com mancha na região da bandeirinha do fundo – lata processada na posição invertida (fundo para cima), (c) produto com mancha na região do fundo – lata processada na posição invertida (fundo para cima), (d) fundo da lata da Figura 4.10c com danificação, (e) aspecto do produto após processamento da lata na posição invertida.....	131

Capítulo 5

Figura 5.1 Reação do ferro com o EDTA.	142
Figura 5.2. Fotografias ilustrando a preparação das tampas para a realização do ensaio (a) e o pote hermético utilizado como célula no ensaio de resistência à sulfuração com solução simulante (b).	147
Figura 5.3. Gráfico dos resultados obtidos para o primeiro planejamento experimental com adição de 0,0025 g.100 g ⁻¹ e 0,02 g.100 g ⁻¹ de EDTA.	149
Figura 5.4. Fotografias ilustrando a face interna das tampas após ensaio com as soluções de L-Cisteína: (a) 0,3% de EDTA e verniz com adição de 6% de óxido de zinco, (b) 1% de EDTA e verniz com adição de 6% de óxido de zinco, (c) 0,3% de EDTA e verniz sem adição de zinco, (d) 1% de EDTA e verniz sem adição de zinco, respectivamente.....	150

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1. Composição química do aço-base.	10
Tabela 1.2. Composição centesimal da carne bovina em conserva.....	36

Capítulo 2

Table 2.1. Description of the experimental batches.....	59
Table 2.2. Classification of the sulfide condition on the internal faces of the can lids and/or the product.	61
Table 2.3. Average results of air volume and oxygen in corned beef cans.	70

Capítulo 3

Table 3.1. Results for porosity tests.	85
Table 3.2. Chemical elements found in both the internal surface of the can lids containing corned beef with sulphide black and the product.	93

Capítulo 4

Tabela 4.1 Formulação da carne bovina em conserva utilizada no estudo.....	113
Tabela 4.2 Variáveis e níveis de variação do experimento.	114
Tabela 4.3 Delineamento experimental central composto rotacional para duas variáveis e três níveis utilizados no experimento.	114
Tabela 4.4 Graus para classificação da sulfuração negra presente nas tampas.	116
Tabela 4.5 Porcentagem de manchas na face externa das tampas.....	123
Tabela 4.6. Resultados da avaliação de porosidade das latas de carne bovina em conserva.....	128

Capítulo 5

Tabela 5.1 Variáveis e níveis de variação do experimento.	145
Tabela 5.2 Delineamento experimental central composto rotacional para duas variáveis e três níveis utilizados no experimento.	146

Capítulo 1: Introdução, Objetivos e Revisão Bibliográfica

1.1 Introdução

No ano de 2012, o setor pecuário representou 6,5% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro, gerou 18% das exportações do agronegócio nacional e se constituiu um dos principais pilares econômicos do país (REVISTA AGROPECUÁRIA, 2012). Por representarem uma significativa fonte de divisas e arrecadação tributária (MONTEZUMA, 2010), os produtos de carnes bovinas industrializadas tiveram um papel de destaque neste cenário.

O Brasil é o maior exportador de carne bovina no mundo e atingiu em dezembro de 2013 o faturamento recorde de 6,6 bilhões de dólares, com volume embarcado entre janeiro e dezembro de 1,5 milhão de toneladas (ABIEC, 2013). Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), de janeiro a setembro de 2013 a exportação de carne industrializada representou 10% do total em dólares e 13% do total em toneladas. Os principais compradores de carne brasileira industrializada foram os Estados Unidos da América, Reino Unido, Itália, Bélgica e Holanda (ABIEC, 2013).

Segundo Miranda (2001), o hábito de consumir a carne cozida enlatada era comum durante as guerras na Europa devido à praticidade e facilidade de estocagem. Montezuma (2010) relata que devido às mudanças sociais e econômicas ocorridas nas últimas décadas, as indústrias de carnes e refeições prontas tendem a ocupar uma grande fatia do mercado com alimentos termicamente processados e estáveis à temperatura ambiente, desde que sejam preservadas suas características. A carne bovina em conserva (*corned beef*) acondicionada em latas de 340 g destaca-se por apresentar as características do produto prático e seguro.

A denominação *corned beef* teve origem na antiga prática de conservar cortes de carne bovina, os quais eram submetidos a uma cura seca (*corning*) em grãos de sal denominados "*corns of salt*" devido à similaridade com os grãos de milho. Atualmente o uso de salmoura substituiu a cura seca, mas o nome foi mantido. A denominação *corning* teve origem do inglês antigo proveniente dos dialetos dos povos anglo-saxões (USDA, 2013). A forma atual de comercialização

é a conserva de carne composta de recortes e retalhos de carne bovina, além de sal, açúcar e nitrito de sódio.

A folha de flandres foi o primeiro material a ser utilizado na fabricação de embalagens metálicas, cuja aplicação data do século XVIII. É constituída por um aço de baixo teor de carbono revestido, em ambas as faces, com uma camada de estanho metálico e uma fina camada de compostos de óxido de cromo, protegida por uma película de óleo lubrificante (CSN, s.d.).

Esse material combina a resistência mecânica e a capacidade de conformação do aço com a resistência à corrosão, a soldabilidade e a boa aparência do estanho. Ao lado das muitas vantagens, praticidade e propriedades de resistência mecânica, as embalagens metálicas estão sujeitas a processos de interação com o produto que podem comprometer a qualidade dos alimentos acondicionados. Sulfuração é um termo genérico utilizado para definir as reações que ocorrem internamente nas latas de aço com o enxofre presente nos produtos alimentícios, que, em geral, promovem alteração de cor. É o resultado da reação dos produtos denominados sulfurosos com alguns componentes da embalagem, o estanho ou o ferro, formando sulfetos coloridos, em tonalidades marrom, arroxeadas ou negra. A sulfuração não representa perigo do ponto de vista de saúde pública, não altera o sabor, odor e nem o valor nutritivo do produto e também não resulta em falha da embalagem, causa apenas alterações na sua aparência (DANTAS, 1999b).

Durante a esterilização comercial dos alimentos pode ocorrer a quebra da estrutura protéica do produto com liberação de grupos sulfidrilas que formam sulfetos com o estanho e/ou o ferro da folha metálica, resultando em manchas de coloração escura na superfície do material metálico. Quando a reação ocorre com o estanho, é denominada sulfuração pelo estanho ou marmorização, enquanto com o ferro é denominada sulfuração negra.

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.

A carne bovina, o ingrediente principal do *corned beef*, é um dos principais produtos susceptíveis à reação de sulfuração, já que apresenta em sua composição aproximadamente 3% de aminoácidos sulfurados como cistina, cisteína e metionina (POMERANZ, 1985).

Sob o aspecto mercadológico, a reação que ainda demanda certa preocupação das indústrias de conservas é a sulfuração negra, uma vez que foram desenvolvidas tecnologias para o controle da marmorização (sulfuração pelo estanho), através da utilização de vernizes adicionados de óxido de zinco que impedem a formação do composto sulfeto estanoso ou de estanho (II) (SnS) ou através da utilização de vernizes pigmentados com alumínio, por exemplo, que reduzem a formação das manchas pela redução da permeação dos íons de enxofre através desse revestimento ou sua visualização, pela coloração conferida pelo verniz.

Nos processos de exportação, esporadicamente ocorre recusa desse produto devido à presença de sulfuração negra no interior das latas. Além dos prejuízos econômicos, a presença da sulfuração negra causa forte impacto negativo às marcas comerciais dos produtos e ao País.

A partir do contexto apresentado, destaca-se a necessidade de estudar a sulfuração negra em carne em conserva visando a redução de sua incidência.

1.2. Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo estudar os parâmetros que promovem a sulfuração negra em produto cárneo em conserva (*corned beef*) na busca de estratégias tecnológicas para reduzir ou evitar sua ocorrência.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar parâmetros de embalagem e processamento, que promovem a sulfuração negra em produto cárneo em conserva (*corned beef*) (Capítulo 2).
- Avaliar o produto resultante da sulfuração negra em *corned beef* acondicionado em latas de folha de flandres através da análise da sua composição utilizando-se as técnicas de espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) (Capítulo 3).
- Avaliar a influência da adição de zinco no produto usando simulante e no verniz aplicado internamente na embalagem na incidência da sulfuração negra (Capítulo 4).
- Avaliar a influência da adição de agente quelante (EDTA) ao produto cárneo em conserva (*corned beef*) empregando-se solução simulante (Capítulo 5).

1.3. Revisão Bibliográfica

1.3.1 Embalagens metálicas

A embalagem é um recipiente que armazena produtos temporariamente, de forma individual ou agrupando unidades, tendo como principais funções conter e proteger esses produtos, assim como estender o seu prazo de vida útil (*shelf life*), viabilizando sua distribuição, identificação e consumo. A embalagem ainda deve comunicar para auxiliar na venda, apresentar conveniência ao longo de todo o sistema de produção, estocagem e distribuição, assim como possuir boa maquinabilidade para alcançar bom desempenho em linhas de produção de alta velocidade (FELLOWS, 2006).

Vários são os materiais empregados na produção de embalagens, dentre eles encontra-se o material metálico que pode ser do tipo ferroso (a base de aço) e não ferroso (a base de alumínio).

A tradição e continuidade de utilização das embalagens metálicas principalmente para os produtos termoprocessados decorrem de sua tecnologia muito bem fundamentada e do seu destacado desempenho em relação à proteção dos produtos acondicionados, devido às suas características de impermeabilidade à luz, gases e umidade, hermeticidade, resistência mecânica e térmica, dentre outras. As latas apresentam um amplo espectro de aplicações, partindo de alimentos desidratados, cujos principais requisitos de proteção relacionam-se às permeabilidades da embalagem à umidade e ao oxigênio, respectivamente, abrangendo produtos de baixa acidez, como as carnes, e finalizando em produtos de maior agressividade à embalagem, como os refrigerantes de base cola, as frutas e vegetais ácidos e os produtos fermentados (DANTAS, 1999a).

Os amplos desenvolvimentos tecnológicos observados neste setor, como a introdução de novos materiais, processos de produção e sistemas de envernizamento, tem resultado em um crescente controle das interações entre as embalagens metálicas e os produtos acondicionados, assim como em relação ao ambiente. Entretanto, algumas alterações são sempre passíveis de ocorrência, de forma que é fundamental o conhecimento sobre as propriedades dos materiais metálicos e dos vernizes, as características dos alimentos, os processos de

corrosão interna e externa, seus fatores de influência e suas consequências, assim como os aspectos legais e toxicológicos relacionados.

1.3.2 Folha de flandres

Desde o século XVIII a folha de flandres é utilizada na fabricação de embalagens metálicas para conservação de carnes cozidas, porém as embalagens eram bem diferentes. Estas embalagens eram produzidas manualmente a partir de chapas de aço e revestidas por meio de imersão em banho de estanho, que resultava em camadas de estanho muito superiores às usuais atualmente (DANTAS, 1999a).

A história da conservação de alimentos teve início em 1795 quando Napoleão Bonaparte ofereceu um prêmio de 12 mil francos a quem descobrisse uma forma de conservação, pois seus soldados estavam morrendo de fome ou por escorbuto (falta de vitamina C). A conservação era realizada de forma precária e não existiam recipientes que conseguissem transportar e manter a qualidade dos alimentos por muito tempo, permitindo sua deterioração (ABEAÇO, 2010).

Foi em 1809 que o francês Nicolas Appert apresentou a técnica empregando o aquecimento em um recipiente para a conservação de alimentos e ficou conhecido como o “pai da conservação de alimentos”. Ele utilizou recipientes de vidro, os quais, após o enchimento com o produto foram selados e cozidos. Nicholas Appert ganhou o prêmio oferecido por Napoleão Bonaparte e publicou o livro “L’art de conserver, pendant plusieurs années, toutes lês substances animales et végétales” em 1810. O método desenvolvido por ele foi cientificamente comprovado pelo pesquisador Louis Pasteur, que denominou o processo de pasteurização (DANTAS, 1999a; MORENO FILHO, 2007; VALIGRA, 2011; CMI, 2014).

Peter Durand foi o responsável pela aplicação da appertização em alimentos acondicionados em latas de folhas de flandres. Em agosto de 1810 ele patenteou a nova embalagem. A lata trapezoidal ou troncopiramidal para *corned beef* foi desenvolvida em 1875 por Arthur A. Libby e William J. Wilson em Chicago (CMI, 2014).

Após a Segunda Guerra Mundial (1939-1945) o mundo passou a consumir mais os alimentos enlatados e a partir de 1952 as latas utilizadas já eram produzidas em três peças (corpo, tampa e fundo) com frisos horizontais no corpo. A partir de 1975 a técnica de soldagem elétrica para o corpo da lata de três peças começou a ser empregada substituindo progressivamente a soldagem convencional com chumbo ou 100% estanho (ABEAÇO, 2010).

A norma NBR 6665 (ABNT, 2014) define a folha de flandres como folha laminada de aço baixo carbono, revestida em ambas as faces com estanho, pelo processo de eletrodeposição e passivação com compostos de cromo. É formada por diferentes camadas, sendo que sobre o aço-base encontra-se a camada de liga ferro/estanho (FeSn_2); sobre esta o revestimento de estanho livre, recoberto por uma camada de passivação formada por compostos de cromo (FIGURA 1.1).

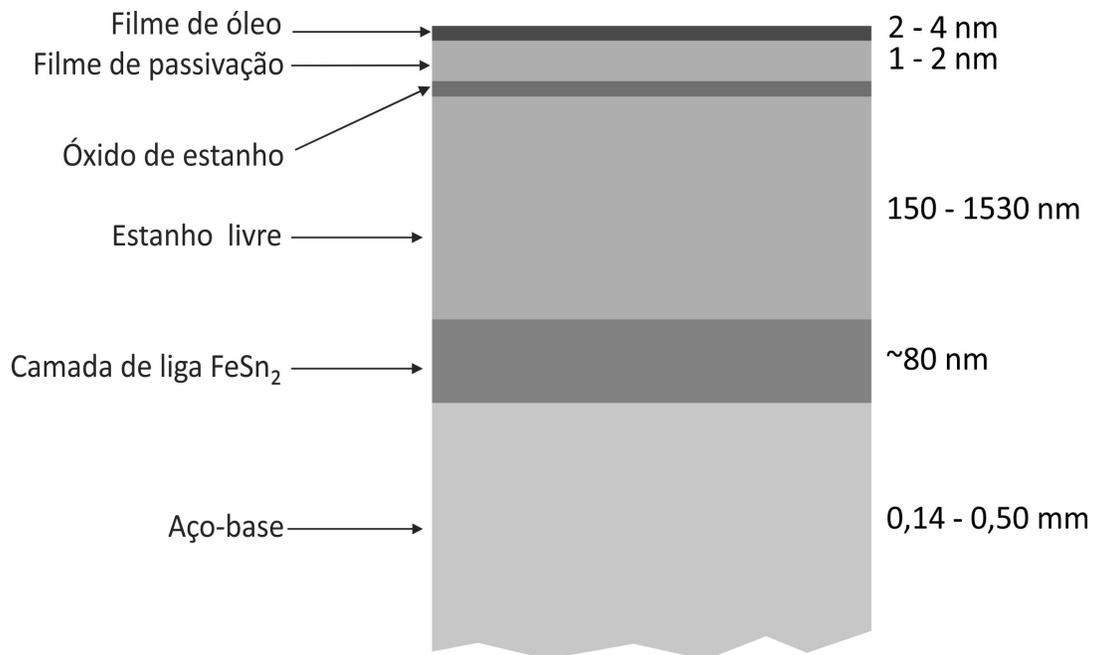


Figura 1.1. Seção transversal da folha de flandres (CSN, s.d.).

O aço utilizado na produção da folha de flandres para embalagens metálicas é de baixo teor de carbono, o que confere boas propriedades de ductilidade (capacidade de deformação sem rompimento). Para ser considerado

baixo teor de carbono os valores determinados para esse elemento devem situar-se entre 0,06 e 0,15% (SARON e GATTI, 1999).

A produção do aço tem início nos altos-fornos, onde ocorre a fusão redutora do minério de ferro. Nos altos-fornos a temperatura atinge 1500 °C e o produto originado é denominado gusa. Quimicamente, a transformação do gusa em aço corresponde à eliminação de carbono, silício, manganês, fósforo e enxofre (SILVA, 1978). Essa transformação ocorre na aciaria¹ com a injeção de oxigênio puro e utilização de sucata. Segundo a norma NBR 6665 (ABNT, 2014) após essa etapa a composição química do aço-base deve apresentar os níveis máximos apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Composição química do aço-base (ABNT, 2014).

Teores máximos (%)									
C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Al*	Outros elementos, cada
0,13	0,60	0,03	0,03	0,03	0,20	0,15	0,10	0,08	0,02

NOTA: Valores específicos de elementos da composição química podem ser estabelecidos por acordo prévio entre comprador e produtor

** O teor mínimo de alumínio é igual a 0,01%*

Após esse processo, o aço é colocado em panelas de vazamento e segue para o lingotamento contínuo, através do qual se solidifica em moldes de cobre resfriados em água de maneira progressiva da superfície para o núcleo, resultando em blocos que são cortados em placas com espessura de 200 a 250 mm, largura de 830 a 1630 mm e comprimento de 4950 a 10630 mm (SARON e GATTI, 1999; ROBERTSON, 2013).

Com o objetivo de reduzir a espessura do material, as placas de aço são submetidas às etapas de laminação, quais sejam, laminação a quente, laminação a frio e laminação de encruamento. Na laminação a quente a redução de espessura corresponde a 90%, ou seja, ao final dessa etapa a placa com espessura de 220 a 250 mm é reduzida para 2 a 2,25 mm. A grande redução de

¹ unidade de uma usina siderúrgica onde existem máquinas e equipamentos voltados para o processo de transformar o ferro gusa em diferentes tipos de aço.

espessura provoca deformação granular acentuada que, associada a alta temperatura de acabamento, promove imediata recristalização dos grãos, conferindo assim as propriedades mecânicas do aço. Entretanto, temperaturas muito elevadas promovem resfriamento mais lento e, conseqüentemente, uma folha com maior dureza (SILVA, 1978; MORENO FILHO, 2007).

Em seguida, as bobinas são decapadas (retirada dos óxidos superficiais utilizando-se solução ácida aquecida), oleadas e submetidas à etapa de laminação a frio, para que novamente a espessura seja reduzida. Robertson (2013) afirma que a laminação a frio é o estágio final da redução de espessura e Silva (1978) afirma que essa é a operação mais importante, uma vez que diz respeito à obtenção da espessura final desejada. As reduções obtidas nessa etapa podem atingir 90%. Diferentemente da laminação a quente, a temperatura utilizada é inferior a 730 °C e a recristalização imediata dos grãos não ocorre. Nesse caso, o aço se encontra no estado encruado, com alta dureza, maior limite de escoamento e de resistência à tração, prejudicando a ductilidade e tornando-o impróprio às aplicações de folhas revestidas.

Para eliminar estas características indesejáveis é necessário submeter o material a um tratamento térmico (temperatura entre 600 °C e 700 °C) que aliviará as tensões e promoverá a recristalização dos grãos alongados pela laminação em grãos finos. Dois processos podem ser utilizados, sendo denominados recozimento contínuo e recozimento em caixa (ROBERTSON, 2013). A norma NBR 6665 (ABNT, 2014) define os dois processos:

- recozimento contínuo (RC) – tratamento térmico da bobina em linha contínua, em atmosfera redutora, aplicado ao material laminado a frio para sua recristalização e adequação das propriedades mecânicas;
- recozimento em caixa (RCX) – tratamento estático da bobina em atmosfera redutora, aplicado ao material laminado a frio para sua recristalização e adequação das propriedades mecânicas.

Na prática, o recozimento em caixa é realizado nas bobinas empilhadas sobre a qual é colocada uma campânula (abafador). É um processo lento, cujo ciclo completo pode durar até uma semana. Para o recozimento contínuo são

utilizados fornos com diferentes zonas de aquecimento e resfriamento pelos quais as folhas são transportadas, obtendo-se um tratamento mais uniforme com dureza mais homogênea ao longo do comprimento e da largura, porém a dureza é mais alta, pois o tempo não é suficiente para promover o crescimento dos grãos. O recozimento contínuo apresenta alta produtividade e menor custo. Após o recozimento, a folha segue para o laminador de encruamento, cujas operações consistem no encruamento superficial e na laminação de dupla redução (DR), quando aplicável (SILVA, 1978; ANJOS, 1993; SARON e GATTI, 1999; MORENO FILHO, 2007).

A laminação de encruamento também pode ser denominada de simples redução, cujo processo consiste em dar um passe no laminador de encruamento de até 2% de alongamento em relação ao comprimento inicial (ABNT, 2014). O principal objetivo da laminação de encruamento é uniformizar as condições superficiais do aço, conferir maior rigidez, produzir os acabamentos superficiais (brilhante, fosco ou risco de pedra) e melhorar o aplainamento. Como consequência da laminação de encruamento ocorre uma redução de espessura de 1 a 3% (SILVA, 1978).

A norma NBR 6665 (ABNT, 2014) define a dupla redução como o processo que consiste em dar um passe no laminador de dupla redução, atingindo normalmente reduções de espessura na faixa de 10% a 33%, após os processos de laminação a frio e recozimento do material.

Na sequência são aplicados os revestimentos de estanho ou de cromo, que são depositados sobre o aço eletroliticamente, dando origem às folhas de flandres e às folhas cromadas, respectivamente. As folhas de flandres passam também por um tratamento de passivação, que consiste na aplicação de compostos de cromo sobre a camada de estanho, com a finalidade de inibir o crescimento de óxido de estanho e favorecer a aderência de vernizes e tintas.

A folha de flandres pode ser obtida com a mesma camada de estanho em ambas as faces ou camadas diferentes, sendo nesta última situação denominada folha de flandres com revestimento diferencial. A utilização do revestimento diferencial e conseqüentemente a redução das camadas de estanho empregadas

possibilitam a redução do custo da embalagem final e se tornaram viáveis com o desenvolvimento dos vernizes, uma vez que a resistência à corrosão pode ser oferecida pela combinação dos dois – estanho e verniz. A redução da camada de estanho por si só, sem o emprego dos vernizes, poderia promover a interação entre o produto e a lata e conseqüentemente problemas relacionados à corrosão.

Quando o revestimento ou camada for igual em ambas as faces, o código de identificação é precedido pela letra E (por exemplo, E 2,8/2,8) e, quando for diferencial, é precedido pela letra D (por exemplo, D 5,6/2,8). Para que o fabricante da lata possa diferenciar o revestimento, a folha ou a bobina é marcada na face de maior revestimento com linhas paralelas. Para casos especiais, a marcação pode ser feita na face de menor revestimento utilizando-se linhas tracejadas, figuras geométricas ou outras formas (ABNT, 2014).

Ao final do processo as folhas recebem uma camada de óleo uniformemente distribuída sobre as duas faces para evitar arranhões e facilitar o manuseio.

De forma geral, as latas utilizadas no acondicionamento do *corned beef* são produzidas com tampa, corpo e fundo em folha de flandres. Algumas empresas também utilizam uma das extremidades ou as duas (tampa e fundo) produzidas em folha cromada. Os dois materiais empregados na produção de latas apresentam susceptibilidade à ocorrência do problema em estudo, conforme será apresentado adiante no item 1.3.5.

1.3.3 Processo de fabricação de latas de três peças

A produção das latas de três peças tem início com o envernizamento das duas faces da folha revestida. As faces do material são envernizadas e submetidas ao processo de secagem e cura (evaporação do solvente e polimerização) separadamente. Os vernizes são aplicados na forma líquida e seguem para fornos de cura cuja temperatura varia de acordo com o tipo de verniz e com o tipo de solvente. Segundo Coles e Kirwan (2011) a temperatura no forno de cura varia de 150 °C a 205 °C. Se a especificação da lata prevê a aplicação de

mais de uma camada de verniz, a folha passará pelo forno de cura o número de vezes correspondente ao número de camadas.

A aplicação dos vernizes ou revestimentos orgânicos empregados em embalagens metálicas tem como objetivo principal evitar o contato do metal com o alimento ou bebida, minimizando as reações de interação lata/alimento, tais como as reações de sulfuração e corrosão. Quando aplicados na face externa protegem também contra a corrosão provocada pela ação dos fatores ambientais.

Inicialmente as latas eram produzidas com revestimentos de estanho elevados (camadas equivalentes a $8,4 \text{ g.m}^{-2}$ e $11,2 \text{ g.m}^{-2}$) e o envernizamento não era utilizado. Com o advento dos vernizes, foi possível a produção de latas com menor revestimento, porém envernizadas, além de uma extensão do emprego de latas metálicas para um número maior de produtos, incluindo os agressivos ou de alta acidez (MANNHEIM e PASSY, 1982).

Além de se comportar como uma barreira física entre o metal e o alimento ou bebida, os vernizes devem resistir às operações de conformação de corpo e tampa/fundo, formação dos frisos, embutimento quando aplicável, recravação e etapas de processamento dos alimentos apresentando características de flexibilidade, cobertura adequada e aderência (MANNHEIM e PASSY, 1982).

Após o envernizamento e a cura, as folhas na forma de fardos (geralmente com dimensões $1,0 \text{ m} \times 1,2 \text{ m}$) são cortadas em formato retangular para a produção dos corpos. Esse corte é chamado “*blank*” e é utilizado para alimentar a “*bodymaker*”, unidade formadora do corpo da lata para as operações seguintes, ou seja, a formação do cilindro e a junção das suas laterais, denominada costura lateral (DANTAS, 1999a).

Segundo Robertson (2013), nos países industrializados, a costura lateral das latas de três peças é feita empregando-se a soldagem elétrica. No Brasil, as latas de três peças para *corned beef* são denominadas trapezoidais ou troncopiramidais e possuem a costura lateral obtida por soldagem elétrica e por soldagem convencional.

A soldagem convencional só pode ser aplicada a latas de folha de flandres e envolve a aplicação de uma solda metálica na parte externa dos cilindros onde

foi previamente realizada a agrafagem (as duas extremidades dos cilindros são enganchadas). A solda composta por 100% de estanho é fundida e transferida para o cilindro. Esta solda penetra na estrutura por ação capilar, permeando e preenchendo os espaços vazios da agrafagem (DANTAS, 1999a). A Lei nº 9.832, de 14 de setembro de 1999 proíbe o uso industrial de embalagens metálicas soldadas com liga de chumbo e estanho para acondicionamento de gêneros alimentícios, exceto para produtos secos ou desidratados (BRASIL, 1999).

Na soldagem elétrica a junção do corpo é obtida pela fusão do aço através da aplicação de pressão e corrente elétrica que geram calor suficiente para a união das extremidades do cilindro. Para isso, é necessário que durante a etapa de envernizamento uma região das duas extremidades seja mantida sem revestimento orgânico, uma vez que ele impede a passagem de corrente e consequentemente a soldagem. Essa área sem a aplicação de verniz é denominada reserva. Segundo Dantas (1999) o processo Soudronic foi o primeiro desenvolvido e envolve um eletrodo intermediário de cobre. O uso do eletrodo de cobre é necessário para melhorar a eficiência da soldagem proporcionando melhor passagem de corrente e pressão (KRAUS e TARULIS, 2009).

Devido à exposição do aço na região de soldagem, verniz é aplicado sobre a solda elétrica e sobre a região de reserva e uma nova etapa de cura é realizada. Essa região é denominada *side stripe*. Na Figura 1.2 são apresentados os estágios de formação de uma lata de três peças eletrossoldada.

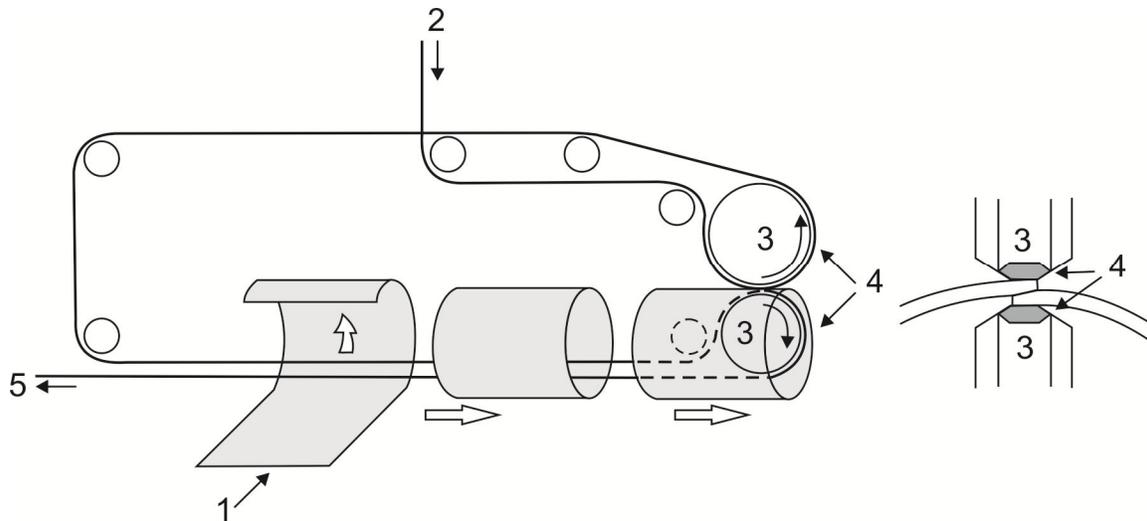
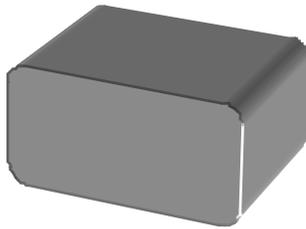


Figura 1.2. Estágios de formação de uma lata de três peças eletrossoldada: (1) *blank* sendo conformado, (2) eletrodo de cobre, (3) eletrodos de solda, (4) contato dos eletrodos de cobre, (5) cobre enviado para reciclagem (ROBERTSON, 2013).

Algumas etapas subsequentes são comuns aos vários tipos de lata como a formação de frisos no corpo e de pescoço (*necking*), porém são mais frequentes nas latas com seção circular. A produção das latas de *corned beef* não apresenta essas etapas.

A lata troncopiramidal utilizada no estudo é produzida pelo processo de expansão que antecede a formação do flange. Assim que sai da eletrossoldadora o cilindro é pré-conformado num tubo de seção retangular, porém com os quatro cantos arredondados (Figura 1.3a). Através da utilização de um molde inserido no tubo pré-conformado envernizado em ambas as faces a lata é expandida em sua forma final, seguindo para a etapa de recravação do fundo. Na Figura 1.3 são apresentadas figura ilustrativa e fotografias mostrando algumas etapas da produção da lata de *corned beef* de 340 g.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.3. Etapas da produção da lata de *corned beef* de 340 g: (a) tubo de seção retangular com os quatro cantos arredondados; (b) pré-conformação do tubo, aplicação do verniz do *side stripe* e cura; (c) tubo de seção retangular entrando na expansora; (d) corpo conformado em troncopiramidal na expansora Sabatier.

Após a expansão e formação do corpo da lata faz-se necessária a formação do flange ou pestana nas extremidades ainda abertas, de forma a acomodar a tampa ou fundo para a operação de fechamento da embalagem. A operação de fechamento das embalagens metálicas é conhecida como recravação, do inglês *double seam*.

A recravação é definida como a junção formada pela interligação e compressão mecânica das extremidades da tampa e do corpo de uma lata, pela qual a aba ou encurvamento da tampa ou fundo e a pestana ou flange do corpo são enganchadas firmemente entre si, resultando em uma estrutura resistente

(ABNT, 2007, DANTAS, 1996). Para alimentos tratados termicamente e acondicionados em latas sanitárias a recravação deve ser hermética, ou seja, deve impedir o fluxo de materiais através dela em qualquer direção (CAN..., 2002). A recravação é produzida em duas operações e normalmente envolve o uso de um vedante previamente colocado na tampa ou no fundo. Cada estação de fechamento dispõe de uma placa base, uma placa superior de recravação (*seaming chuck*), um rolete de primeira e um rolete de segunda operação. A placa base suporta o corpo da lata e a placa de recravação mantém a lata e tampa no devido lugar e atua como uma superfície de suporte para a pressão dos roletes de recravação (WEDDING, 2007).

A primeira operação forma as cinco camadas de metal envolvidas, enquanto na segunda operação o rolete as comprime e aplaina, forçando o vedante a preencher o espaço vazio, para produzir o fechamento hermético. Estruturalmente, a recravação é formada por três espessuras do material da tampa e duas espessuras do material do corpo, exceto na região da junção de latas de três peças, onde há sete espessuras de material. Os equipamentos de recravação podem produzir o fechamento da lata em condições específicas, de acordo com o tipo de produto acondicionado e necessidade do enlatador, como o fechamento a vácuo, o fechamento com fluxo de vapor e o fechamento com vácuo e inertização. A Figura 1.4 apresenta os dois estágios da operação de recravação.

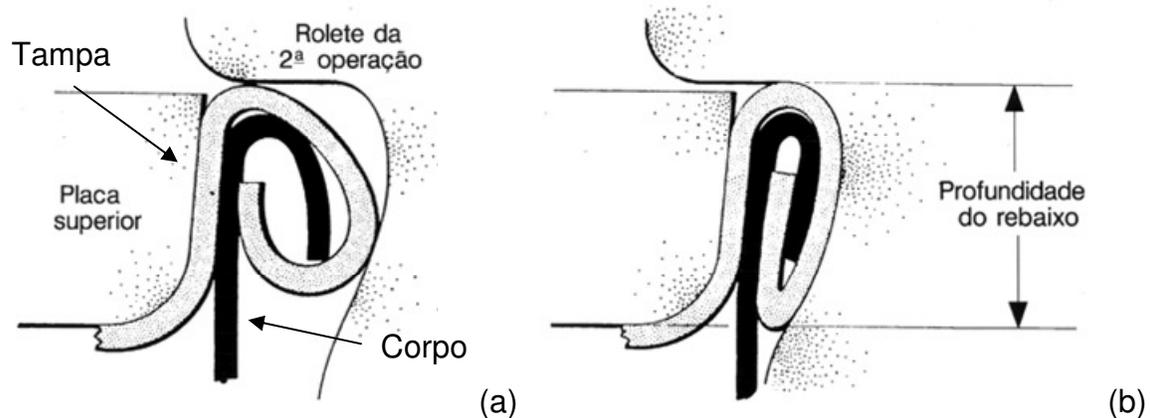


Figura 1.4. Primeira (a) e segunda (b) operação de recravação (CAN..., 2002).

No caso das latas de *corned beef* de 340 g, o fabricante da lata recrava o fundo (maior abertura) e a indústria de conserva recrava a tampa após o enchimento com o produto e cada um é responsável pela hermeticidade da sua extremidade recravada. Sendo assim, o fabricante da lata avalia 100% das unidades produzidas em relação à presença de vazamento na recravação do fundo e as latas com problema são rejeitadas ainda na linha de produção. O teste de vazamento das latas de *corned beef* na linha de produção é realizado através da aplicação de pressão de ar comprimido e a queda da pressão determina a falha da embalagem.

Ao final as latas são paletizadas e o palete é envolvido com filme plástico esticável para evitar a contaminação por sujeira e intempéries, além de garantir a estabilidade do palete.

Paralelamente à produção das latas é realizada a produção das tampas e fundos a partir da folha de flandres ou folha cromada. As folhas também são previamente envernizadas e curadas.

As tampas e fundos são produzidos pela estampagem em matriz e punção com desenhos apropriados a cada tipo de lata e ao uso. Primeiramente é realizado o corte dos discos, em seguida, eles são introduzidos na prensa para a estampagem, a aplicação do vedante no encurvamento e depois seguem para o empilhamento e acondicionamento para transporte. Quando se utiliza vedante à base de água, as tampas e fundos passam ainda por uma estufa de secagem (DANTAS, 1999a; ROBERTSON, 2013).

Historicamente, as latas de três peças para carne em blocos (*solid meat*), como é o caso da carne bovina em conserva (*corned beef*), empregavam a abertura realizada por chave, com o semicorte realizado no corpo da lata, mas gradualmente tem aumentado o uso do sistema de fácil abertura que é aplicado no fundo e proporciona a abertura sem a necessidade de acessório adicional (COLES e KIRWAN, 2011).

Os fundos utilizados nas latas em estudo são de fácil abertura com painel totalmente removível, denominado FOT (*Full Open Top*) ou EOE (*easy-open ends*). As tampas e fundos de fácil abertura foram desenvolvidos para aumentar a

conveniência, permitir a abertura sem o uso de instrumentos e facilitar o consumo. As prensas para produção dessas tampas e fundos operam com múltiplas funções para a formação do semicorte de abertura e a formação do botão no painel para instalação do rebite e fixação do anel (MPMA, 2014).

1.3.4 Interações entre embalagens metálicas e alimentos

1.3.4.1 Corrosão

Mannheim e Passy (1982) definem corrosão como um ataque destrutivo de um metal através de reação química ou eletroquímica com o ambiente. Ramanathan (1992) por sua vez, define a corrosão metálica como a transformação que resulta na formação de produtos de corrosão e liberação de energia, sendo que essa transformação do material metálico ou de sua liga ocorre por interação química ou eletroquímica. Essa energia liberada corresponde à energia fornecida para elevar artificialmente os átomos para um nível energético mais alto no processo de obtenção dos metais. Sendo assim, o processo reverso é altamente favorável e havendo condições propícias, as reações de corrosão ocorrem, devolvendo o metal à sua forma original.

Os fatores que influenciam a corrosão no interior de uma lata de alimentos ou bebidas são: defeito ou falha na camada de estanho e camada de passivação, tipo de produto, pH e acidez, presença de aceleradores de corrosão no alimento ou bebida (nitratos e compostos sulfurosos), presença de oxigênio e tempo e temperatura de estocagem (GRASSINO et al., 2010).

O verniz utilizado tanto interna quanto externamente nas latas tem a função de proteger o material metálico ou a liga do contato direto com produto, portanto a presença de defeitos superficiais ou porosidade do verniz acima do especificado podem levar à ocorrência de corrosão. Outros aspectos relacionados à capacidade protetora do verniz podem ser mencionados como à sua habilidade em agir como barreira aos gases, vapores, líquidos e íons, impedindo a interação do eletrólito com a superfície protegida (GATTI, 1999).

Mannheim e Passy (1982) e Robertson (2013) relataram que é possível ocorrer transferência de íons através dos revestimentos orgânicos, porém ela

depende da carga elétrica do íon e da concentração do eletrólito, assim como do tipo de revestimento. Relataram ainda que a proteção oferecida pelo revestimento orgânico depende da sua resistência à difusão dos íons que pode ocorrer inclusive na ausência de defeitos superficiais como poros ou riscos, mas certamente é agravada pela presença deles.

Esse aspecto é relevante principalmente quando se estuda a reação de sulfuração, pois existem indícios de que o íon sulfídrico (S^{2-}) permeia pelos revestimentos promovendo a reação.

Em embalagens que apresentam grandes áreas de anodo ($Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$) e pequenas áreas de catodo ($2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$) a corrosão rápida ou desestanhamento rápido não ocorre. Em alguns casos a reação anódica é limitada pela natureza do produto, como por exemplo a reação de sulfuração (TURNER, 2001).

1.3.4.2 Sulfuração

Os alimentos enlatados de baixa acidez são processados termicamente a fim de se obter a esterilidade comercial, que segundo Silva, Silveira e Junqueira (1997) é alcançada por aplicação de calor suficiente para tornar o alimento isento de micro-organismos capazes de se reproduzir no produto, em condições de estocagem e distribuição não refrigerada e de micro-organismos patogênicos viáveis, inclusive esporos.

Para se obter a esterilidade comercial de alimentos de baixa acidez são empregadas temperaturas, na faixa de 110 °C a 120 °C, podendo alcançar temperaturas superiores a 160 °C dependendo do produto. Para isso, são utilizados equipamentos que operam sob pressão, os quais são denominados autoclaves, no caso do processamento do produto já acondicionado dentro de uma embalagem.

O processamento térmico dos alimentos para inativação microbiana promove também reações químicas e físico-químicas desejáveis, porém muitas vezes intensas como a inativação de enzimas, o cozimento e o amaciamento.

Ocorrem também reações indesejáveis como a destruição de nutrientes e a perda das qualidades sensoriais como cor, textura e sabor.

Uma dessas reações é muito conhecida nas indústrias de conservas e pode promover um efeito estético negativo para o consumidor e conseqüentemente às marcas comerciais dos produtos. Essa reação é denominada sulfuração.

Sulfuração é um termo genérico utilizado para definir as reações que ocorrem internamente nas latas de aço com o enxofre presente nos produtos alimentícios, que, em geral, promovem alteração de cor. Resulta da reação de produtos sulfurosos provenientes dos alimentos com alguns componentes da embalagem, o estanho ou o ferro, formando sulfetos coloridos, em tonalidade marrom, arroxeada ou negra (DANTAS, 1999b).

A presença de compostos de enxofre pode ser associada à decomposição de proteínas que contêm aminoácidos com enxofre em sua molécula, caso das carnes, dos peixes e de alguns vegetais ou devido aos resíduos de defensivos agrícolas, impurezas de açúcares ou quando intencionalmente adicionados para inativação enzimática (ANJOS, 1991).

Quando a reação ocorre com o estanho, a formação do sulfeto de estanho (SnS) afeta toda a superfície de revestimento, na forma de marmorização, de aspecto violeta e de forte aderência. Se a superfície é envernizada, a sulfuração também pode ocorrer, dependendo da permeabilidade e da descontinuidade do verniz, porém esta reação ocorre principalmente nas latas sem aplicação de verniz (ROCQUET e AUBRUN, 1970; AZZERRI e CERBONCINI, 1984). Como exemplos de produtos que são acondicionados em latas sem a aplicação de verniz podemos citar as frutas em calda. Essa forte aderência impossibilita que o SnS formado afete diretamente a aparência do produto, como ocorre com o FeS (sulfeto de ferro).

A reação do enxofre com o ferro (sulfuração negra) ocorre onde esse estiver exposto, seja por uma descontinuidade de estanho ou por um dano mecânico sofrido pelo verniz.

A sulfuração não representa perigo do ponto de vista de saúde pública, não altera sabor, odor e nem o valor nutritivo do produto, entretanto, é um importante

defeito estético da embalagem (LAGHI, 1975; DANTAS, 1999b). O Serviço de Inspeção e Segurança Alimentar (FSIS – Food Safety and Inspection Service) do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA – United States Department of Agriculture) ressalta que a sulfuração negra é apenas um defeito estético e que as manchas aparecem em até 24 horas após o processamento (USDA, 2009). Entretanto, há ocorrências de rejeição do produto brasileiro que desembarca no país com sulfuração negra.

Segundo MARSAL (1989), o mecanismo de sulfuração pode ser dividido em três etapas. Na primeira etapa, ocorre a degradação das tioproteínas durante o tratamento térmico, com conseqüente liberação de aminoácidos sulfurados, tais como cisteína, cistina e metionina, conforme ilustra a Figura 1.5, sendo que o equilíbrio entre a cisteína e a cistina depende do potencial de oxirredução do produto. Portanto, em um meio não oxidante na presença do par Sn/Sn^{2+} , a cisteína se reduz para cistina (MARSAL, 1989; DANTAS, 1999b).

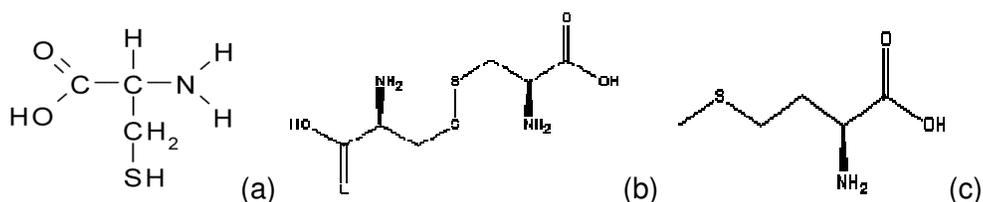
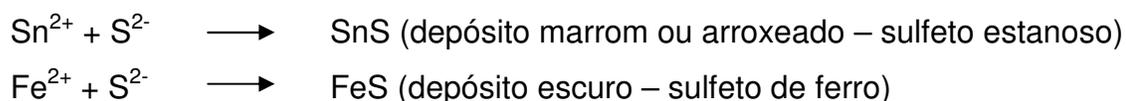


Figura 1.5. Cisteína (a), cistina (b) e metionina (c).

Na segunda etapa, ocorre a dissociação destes aminoácidos em compostos sulfídricos (mercaptanas, SH_2) para posterior dissociação em S^{2-} . Quanto menor o pH, e portanto mais ácido, menor é a dissociação. A sulfuração é então mais provável em produtos de menor acidez, ou seja, produtos ricos em proteínas compostas por aminoácidos sulfurados, tais como: vegetais leguminosos (feijão, ervilha e milho), vegetais folhados (couve-flor e espinafre), produtos cárneos, aves e pescados e alguns derivados de leite, como o creme de leite. Embora as proteínas e vegetais sejam as principais fontes de enxofre, outros compostos como corantes, substâncias aromatizantes, defensivos agrícolas, aditivos – e dentre estes sulfitos, metabissulfitos, anidrido sulfuroso – também podem conduzir à sulfuração (LAGHI, 1975).

Na terceira etapa, o íon sulfídrico reage com o estanho ou o ferro presente no material metálico resultando na formação de manchas em tonalidade marrom, arroxeadas ou pretas, como descrito a seguir:



A ocorrência de sulfuração depende, além do produto, das características da embalagem, como os tipos de folha, verniz e processamento (DANTAS, 1999b).

1.3.5 Sulfuração negra

A sulfuração negra resulta principalmente da reação do íon sulfeto com o ferro formando o sulfeto de ferro (FeS) e é caracterizada pela ocorrência de manchas negras pouco aderentes, de aparência pulverulenta, que se dispersam facilmente sobre a embalagem, não se restringindo ao ponto de iniciação do processo, afetando de forma significativa o seu aspecto (ANJOS, 1991). Geralmente ocorre no espaço livre da embalagem, dependendo principalmente do volume de ar ocluído ou oxigênio residual, mas também ocorre em outras regiões da lata, como por exemplo, a região da costura lateral e o fundo. Pode ocorrer em qualquer tipo de material ferroso, não sendo exclusiva da folha de flandres, e também independe da existência ou não de envernizamento.

Segundo Dantas (1999b), o mecanismo aceito atualmente considera que na presença do oxigênio durante o processamento térmico, o ferro assume posição mais anódica em relação ao estanho (Figura 1.6). Os íons Fe^{2+} liberados pela corrosão são imediatamente precipitados na formação de FeS, que ocorre mais facilmente quanto menos ácido for o meio. Sendo assim, pode-se afirmar que a sulfuração negra é iniciada por um processo de corrosão.

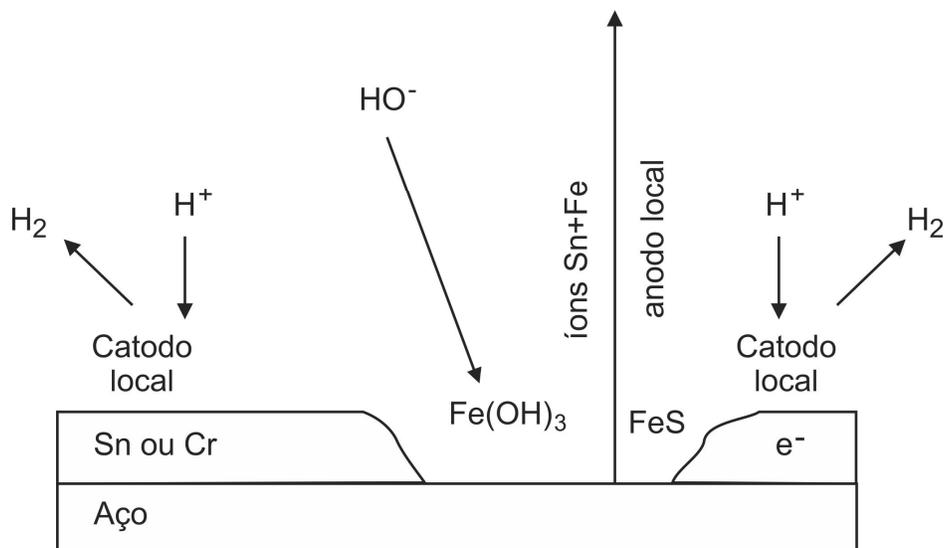


Figura 1.6. Representação esquemática da sulfuração negra na superfície metálica (MARSAL, 1989).

O FeS formado pela reação entre o S^{2-} liberado da dissociação e o íon Fe^{2+} resultante da oxidação do material metálico devido à corrosão precipita-se na forma de um composto escuro localizado em algumas regiões, sobre o produto ou sobre a superfície da embalagem. Na Figura 1.7 são apresentadas fotografias ilustrando o composto escuro formado.

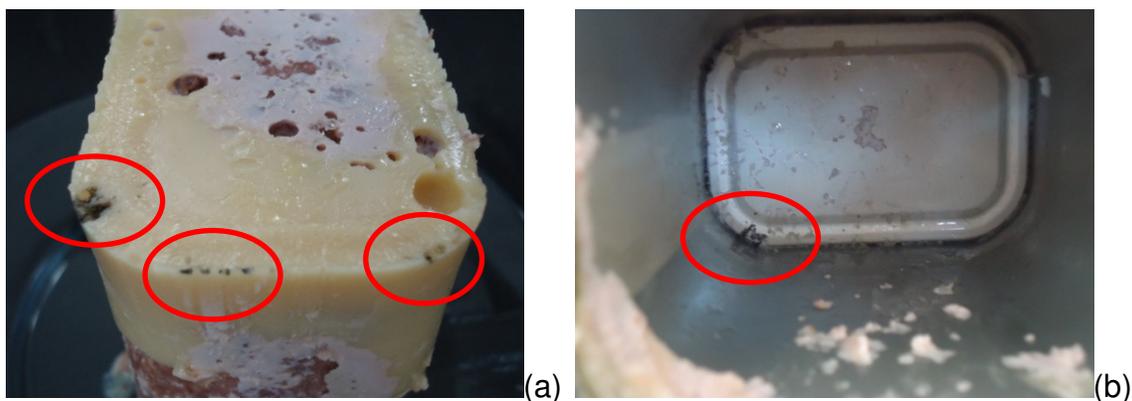


Figura 1.7. Fotografias ilustrando o composto escuro de FeS na superfície do produto (a) e na tampa da lata (b).

A cor dos depósitos de sulfeto de ferro (FeS) provenientes da sulfuração negra pode ser influenciada por diversos fatores como umidade, impurezas e tamanho das partículas que o compõem (STOLL et al., 1972), assim como da

relação enxofre/oxigênio no espaço livre. Pigott e Dollar (1963) verificaram que a cor e a composição do depósito negro são influenciados pelo equilíbrio entre enxofre e oxigênio que competem entre si pelos íons ferroso e férrico no espaço livre.

Dill e Clark (1926), Pigott e Dollar (1963), Stoll et al. (1972), Marsal (1989) e Charbonneau (2001) concluíram que os depósitos de sulfuração negra são compostos principalmente por ferro, que pode apresentar-se na forma de diferentes compostos químicos como oxihidróxido férrico, fosfatos de ferro, hidróxido de ferro e ortofosfato ferroso, mas esses depósitos também são constituídos por outros componentes como fósforo, carbono, enxofre e até chumbo e cobre sob a forma de sulfetos.

Stoll et al.(1972) avaliaram a composição química dos depósitos negros formados em latas de peixe em molho e verificaram que eles eram formados por 33% de ferro, 10% de fósforo, 6% de carbono e 0,34% de enxofre. Charbonneau (1978) afirma que a composição dos depósitos escuros e a influência da corrosão ocorrem de maneira diferente em produtos de origem marinha e vegetal, o que demonstra que as características do produto também são fatores de influência sobre os depósitos.

A ocorrência de depósitos escuros é maior no espaço livre devido à influência do oxigênio na reação, que acelera a formação de íons ferrosos, e em áreas internas da embalagem de exposição de ferro. Os locais da lata mais susceptíveis à ocorrência de sulfuração são a solda, a junção entre a tampa/fundo e o corpo da lata e locais com falhas ou rompimento do verniz devido a essas áreas apresentarem maior probabilidade de exposição do ferro (THOMPSON e WATERS, 1960).

1.3.5.1 Parâmetros que influenciam o processo de sulfuração

O processamento térmico e sua etapa subsequente são certamente o ponto de partida para que a reação de sulfuração aconteça. A primeira etapa da sulfuração envolve os aminoácidos sulfurados e ocorre durante o processamento térmico. As tioproteínas são degradadas e liberam aminoácidos sulfurados (como

cistina, cisteína e metionina). Na segunda etapa os aminoácidos se dissociam em compostos sulfídricos (SH^- , SH_2 , mercaptanas) para posterior dissociação em S^{2-} . O FeS é formado pela reação entre o S^{2-} liberado da dissociação e o íon Fe^{2+} que é a forma oxidada do material metálico devido à corrosão (Pigott e Dollar, 1963; Gruenwedel e Patnaik, 1971; Johnson e Vickery, 1964 apud Khayat 1977; DANTAS, 1999b) precipita-se na forma de um composto escuro localizado em algumas regiões, sobre o produto ou sobre a superfície da embalagem.

A liberação de ácido sulfídrico como consequência da desnaturação de proteínas ocorre somente em pequenas quantidades abaixo de 90 °C, porém aumenta intensamente acima de 100 °C, considerando-se os tempos de processo geralmente empregados (MARSAL, 1989).

Dados comparativos apresentados para o quociente Q_{10} (fator de multiplicação de taxa de reação para um aumento de temperatura de 10 °C) mostram que a taxa de degradação das proteínas, para um processo a 120 °C no intervalo de tempo de 0,11 unidades seria quatro vezes menor que a degradação resultante do processo a 110 °C pelo intervalo de temperatura de 1 unidade (MARSAL, 1989). Entretanto, não é só a taxa de aquecimento que exerce influência sobre a sulfuração através da degradação protéica, mas também a taxa de resfriamento, que deve ser o mais rápido possível.

Assim, para um mesmo efeito de esterilização, o uso de processos de alta temperatura e curto tempo (HTST) resulta em menor intensidade de degradação de proteína e conseqüente menor formação de ácido sulfídrico, minimizando, portanto, a reação de sulfuração.

Outros parâmetros de processo importantes na sulfuração são o vácuo e o volume do espaço livre da embalagem. Quanto maior o espaço livre, maior a susceptibilidade à ocorrência da reação.

A influência exercida pelo oxigênio está na sua competição com o enxofre pelo ferro e íon férrico, participando de um delicado equilíbrio químico que resulta no depósito escuro formado por FeS e $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dentre outros compostos (PIGOTT e DOLLAR, 1963). Sendo assim, a exaustão deve ser bem conduzida para eliminar o oxigênio dissolvido no produto e a operação de enchimento das latas

deve reduzir o espaço livre ao mínimo (DANTAS, 1999b). Pigott e Dollar (1963) verificaram que o aumento do vácuo resultou na formação de depósito negro com menor porcentagem de enxofre em relação ao ferro, porém esse aumento na concentração de ferro por influência do oxigênio foi significativo apenas em baixas concentrações de cisteína, o que demonstra que, com o aumento da presença de oxigênio, ocorre maior intensidade de ataque do material metálico.

A sulfuração catalisada pelo estanho na folha de flandres (marmorização) depende das características do material. A camada de passivação, particularmente a camada de cromo metálico, exerce importante influência no aumento da resistência à sulfuração, especificamente da marmorização.

O tratamento de passivação aplicado na superfície de folhas metálicas, principalmente nas folhas de flandres, pode ser realizado por deposição eletroquímica ou por imersão em solução de compostos de cromo. Este tratamento tem as funções de proteger a camada de estanho contra a corrosão, inibir o crescimento de óxido de estanho, favorecer a aderência de verniz e prevenir a formação de manchas de sulfuração (ANJOS, 1993). A fina camada depositada sobre a folha de flandres no processo de passivação contém cromo em pelo menos duas formas (óxido e metálico). Uma delas pode ser removida por meio de oxidação anódica para a forma de Cr^{+6} solúvel ou pela extração com ácido mineral, a qual é referida como cromo metálico. A outra parte pode ser removida com soluções alcalinas, sendo formada por óxidos hidratados de cromo.

A influência do material metálico, na sulfuração negra, depende da condição de qualidade superficial em termos de exposição do aço base na embalagem. É, portanto, naturalmente influenciada pela camada de estanho da folha de flandres em função da característica do estanho em ser mais anódico que o ferro, preservando este último (PIGOTT e STANSBY, 1955). Quanto maior a camada de estanho, menor a ocorrência de sulfuração negra, pelo fato de maiores revestimentos proporcionarem melhor recobrimento do aço base. Entretanto, camadas de estanho mais elevadas tendem a apresentar prejuízo da aderência da camada de verniz.

As manchas escuras da sulfuração negra aparecem primeiro em locais com evidência de rompimento do verniz (THOMPSON e WATERS, 1960), pontos onde há menor resistência do material metálico, verniz e da camada de passivação (BOON, 1975). No caso da folha cromada este aspecto torna-se mais crítico, pois a camada que reveste este material é inferior à que reveste a folha de flandres. Em estudo realizado com mariscos, Charbonneau (2001) afirma que a ocorrência da sulfuração deveu-se a presença de riscos no revestimento da folha metálica. Em estudo realizado por Kohman (1922) em embalagem de vidro com tampa metálica em produto de milho, foi observado que o aparecimento de manchas escuras foi maior nas partes da tampa que apresentaram dobras (frisos de expansão), ou que sofreram algum tipo de pressão, embora tenha sido observado que mesmo que se consiga desenvolver uma tampa sem frisos no perfil, isso não garante que não haverá formação de sulfuração.

Uma boa aderência do verniz à superfície é necessária a fim de garantir sua continuidade. Kontominas et al.(2006) avaliaram latas de duas peças cilíndricas em folha de flandres com verniz interno epóxi fenólico e amino contendo atum em óleo de soja. Os autores verificaram que a falta de adesão do verniz pode originar defeitos locais como poros ou rupturas, provocando a exposição do estanho ou do ferro.

Dantas et al. (2012) avaliaram carne em cubos (*cubed meat*) acondicionada em latas de 2 kg (6 lb) e verificaram maior incidência de manchas de sulfuração negra nos frisos de expansão da tampa, assim como na curvatura correspondente ao dobramento da tampa na região de recravação (Figura 1.8). Observaram diferenças também em relação aos vernizes utilizados, o verniz epóxi fenólico adicionado de pasta de alumínio apresentou menor incidência das manchas quando comparado ao verniz epóxi fenólico.

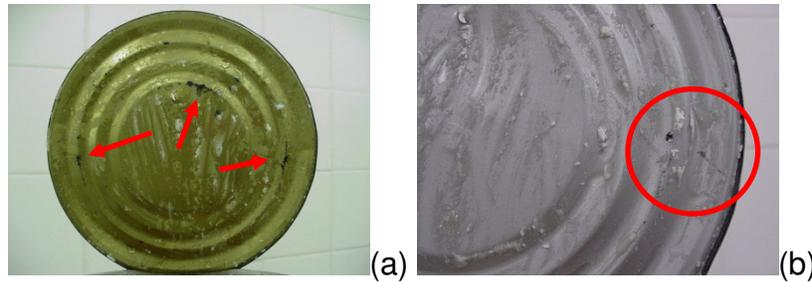


Figura 1.8. Fotografias das tampas das latas de carne em cubos segundo Dantas et al. (2012): verniz epóxi fenólico (a) e verniz epóxi fenólico adicionado de pasta de alumínio (b).

Os autores observaram ainda que o processo de sulfuração negra pode ocorrer à temperatura ambiente, dias após o processamento. Latas submetidas à determinação da composição gasosa do espaço livre foram mantidas durante aproximadamente 12 dias em temperatura ambiente, com o septo de silicone aplicado e perfurado para a coleta do volume gasoso. Após a abertura, observou-se nessas latas que a região próxima à perfuração encontrava-se com grande formação de sulfeto de ferro (Figura 1.9).

Esse fato demonstra que o processo de sulfuração negra pode ocorrer à temperatura ambiente, dias após o processamento, desde que haja disponibilidade de oxigênio e folha metálica em condição oxidável, como ocorreu com a extremidade da perfuração realizada na tampa.

Situação semelhante é observada em algumas conservas quando mantidas por longos períodos em geladeira, após a abertura da embalagem.



Figura 1.9. Sulfuração negra verificada em lata de carne em cubos mantida 12 dias em temperatura ambiente somente perfurada na tampa (mesma região da mancha) (DANTAS et al., 2012).

Conforme mencionado anteriormente, sob o aspecto mercadológico, a reação que ainda demanda certa preocupação das indústrias de conservas é a sulfuração negra, uma vez que foram desenvolvidas tecnologias para o controle da marmorização (sulfuração pelo estanho).

Existem três tipos de vernizes especiais para aumentar a resistência das embalagens metálicas à sulfuração pelo estanho: os vernizes com reticulação densa, que conferem barreira ao enxofre, como por exemplo, o fenólico e o epóxi-fenólico; os vernizes pigmentados com alumínio ou com dióxido de titânio, que mascaram (e também reduzem) a reação; os vernizes ativos, contendo óxido ou carbonato de zinco, que reagem com o S^{2-} formando sulfeto de zinco, de coloração branca ou incolor (DANTAS, 1999).

Embora o envernizamento geralmente resista a deformações mecânicas, como ocorre nas operações de dobramento, formação de frisos e de pescoço, estas regiões são mais susceptíveis à ocorrência de sulfuração, devido às tensões resultantes e a possíveis reduções localizadas de espessura, conforme a intensidade do processo ou a danificações, de acordo com a condição de manutenção do ferramental utilizado.

1.3.6 Carne bovina em conserva (*Corned beef*)

Carne bovina em conserva é um produto produzido no Brasil, mas 100% destinado à exportação. Devido à grande disponibilidade da carne *in natura* o

brasileiro não tem o hábito de consumir carne bovina em conserva, diferentemente dos países da América do Norte e Europa.

Segundo Mucciolo (1985) a carne em conserva constitui um exemplo típico de como a industrialização permite o aproveitamento racional e econômico de todas as partes da carcaça dos animais. Wilson (1981) relatou que a carne em conserva é originariamente um subproduto da indústria de extratos de carne e que devido ao cozimento prévio, realizado para a obtenção do extrato, a carne apresenta boa resistência ao tratamento térmico severo empregado para garantir a segurança do alimento de baixa acidez enlatado.

O Codex Alimentarius, através do CODEX STAN 88-1981, define o *corned beef* como produto de carne de carcaça das espécies bovinas, desossada, picada, curada, que pode incluir carne de cabeça, carne de coração e carne de diafragma. O produto deve ser preparado de cortes de carnes bovinas cozidas e picadas grossas com adição de até 5% de carne crua. Em ambos os casos as carnes podem ser curadas antes ou após o acondicionamento. Ainda segundo o Codex, o tratamento térmico deve ser aplicado após a embalagem ser hermeticamente fechada e deverá ser dimensionado para assegurar que o produto seja estável a temperatura ambiente e não apresente risco à saúde pública (WHO, 1991).

Segundo o anexo I dos Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade de Carne Bovina em Conserva (*corned beef*) e Carne Moída de Bovino do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), pertencente à Instrução Normativa Nº 83 (BRASIL, 2003), a Carne Bovina em Conserva é definida como sendo um produto cárneo industrializado, obtido exclusivamente de carne bovina, curado, cozido, acondicionado hermeticamente, submetido à esterilização comercial e resfriado rapidamente. O produto Carne Bovina em Conserva poderá ser obtido sem adição de compostos de cura atendendo às exigências comerciais e legislação específica desde que não comprometa a segurança alimentar do produto final. É classificado como um produto acondicionado em recipiente hermeticamente fechado, termicamente processado e comercialmente estéril.

Os ingredientes obrigatórios desse tipo de produto são: mínimo de 55% de carne bovina (musculatura esquelética com gordura de constituição, inclusive

recortes de desossa e porção muscular do diafragma) e cloreto de sódio. Os ingredientes opcionais para carne bovina em conserva são: até 20% de carne mecanicamente separada de bovino (CMS) e até 5%, isoladamente ou combinados entre si, de tendões, gelatina e estômago (rúmen e retículo). Quando esta matéria-prima for utilizada simultaneamente com CMS, o somatório fica limitado em 20%. É permitida também a utilização de até 15% de carne industrial (carnes de cabeça, de sangria, da base da língua, do esôfago - porção muscular); até 5%, isoladamente ou combinados entre si, de coração e língua; tecido adiposo de cobertura *in natura* ou fundido; açúcares; aditivos intencionais e condimentos e especiarias (BRASIL, 2003).

Lopez (1987) apresentou dois métodos de cura para a preparação da carne bovina em conserva, quais sejam, cura rápida e cura longa e afirmou que a cura longa praticamente não era mais utilizada nos grandes estabelecimentos, uma vez que o tempo para a obtenção do produto podia demorar de 12 a 15 dias. Entretanto, o que se observa nos frigoríficos atualmente é o emprego de processos mais efetivos de moagem da carne e de cura mais rápidas, realizadas com misturas secas em substituição à utilização de salmouras. A carne cortada em pequenos cubos e pré-cozida é moída em equipamento munido de discos com furos de 4 mm de diâmetro e direcionada ao misturador, onde são acrescentados o sal, o açúcar e o nitrito de sódio. O tempo de mistura corresponde a aproximadamente 7 minutos e o produto segue para o acondicionamento. As principais características da carne bovina em conserva são a de ser um produto obtido 100% de carne bovina e não ser adicionado de condimentos.

O produto é inserido nas latas ainda quente com temperaturas variando entre 45 °C e 55 °C e segue para a etapa de recravação da tampa. Segundo Lopez (1987), as tampas das latas são recravadas sob vácuo de 67,7 kPa a 81,3 kPa (20 polHg a 24 polHg). A utilização de recravadeiras com aplicação de vácuo é comum na indústria de conservas, porém não garante a formação do vácuo no espaço livre, apenas a remoção do oxigênio na etapa de fechamento.

A formação de vácuo é dependente, em grande parte, da temperatura do produto durante o enchimento até o fechamento da embalagem e quanto maior a

temperatura maior o vácuo. Além disso, o nível de enchimento da embalagem também exerce influência, ou seja, para a mesma temperatura do produto, mesma quantidade e mesma condição de fechamento o vácuo será maior quanto menor o volume do espaço livre, desde que mantido um valor mínimo.

De forma geral, o espaço livre não é um recurso utilizado no acondicionamento de carne bovina em conserva, haja vista que, de acordo com os frigoríficos, a presença de um espaço entre a tampa da lata e a superfície do produto poderia promover o escurecimento da camada de gordura que se deposita sobre ela.

A esterilização comercial das conservas de carne bovina compactadas do tipo *corned beef* apresenta o modelo de aquecimento por condução no processamento térmico. Devido à falta de movimento dos pedaços de carne durante o processo térmico há sempre um gradiente de temperatura significativo entre a superfície em contato com a embalagem e seu ponto central geométrico. Até o centro de massa atingir a temperatura da superfície ou elevar sua temperatura, geralmente ocorre um cozimento excessivo nas porções próximas à superfície, ocasionando redução dos fatores de qualidade e propriedades de textura indesejáveis. Este fato pode acarretar sabor de queimado, desagregação e amolecimento da estrutura do bloco de carne, notadamente nas porções superficiais, principalmente nos produtos que são processados durante um tempo mais longo, devido às suas características de aquecimento (MONTEZUMA, 2010). Augusto et al. (2010) também relataram que o tratamento térmico de alimentos embalados cuja transferência de calor se dá de maneira condutiva resulta em super processamento de suas bordas para garantia de segurança e conservação do ponto frio.

A conserva de carne é considerada um produto de baixa acidez ($\text{pH} > 4,5$) e, levando em consideração o risco à saúde pública, o micro-organismo de referência, cujos esporos devem ser inativados pelo processo térmico é o *Clostridium botulinum* com um valor z^2 de 10 °C. A esterilização comercial visa à inativação dos esporos dos micro-organismos patogênicos e de deterioradores

² número de graus Celsius ou acréscimo de temperatura necessário para que o valor D sofra uma redução decimal, ou seja, é o intervalo de temperatura que ocasiona uma variação de 10 vezes na velocidade de transformação.

que apresentem possibilidade de crescer nas condições de estocagem do produto. Algumas formas esporuladas mais resistentes podem sobreviver ao tratamento térmico, desde que não tenham como se desenvolver nas condições de estocagem do produto.

Um valor de esterilização mínimo equivalente a 6 minutos a 121,1 °C, com o parâmetro microbiológico $z = 10$ °C é estabelecido pelo Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento do Brasil para o *corned beef* (MAPA, 2003).

Binômios comumente utilizados pelos frigoríficos para tratamento térmico de latas troncopiramidais de 340 g de *corned beef* são 121 °C por 80 minutos e 125 °C por 65 minutos, com valor de esterilização F_0 mínimo de 8 minutos. Outras combinações podem ser empregadas desde que sejam atendidas as condições estabelecidas pelo órgão competente e de segurança do alimento.

A lata troncopiramidal com chave, rotulada, é a embalagem tradicional da carne bovina em conserva (Figura 1.10). Entretanto, a substituição do sistema de abertura por chave pelo de fácil abertura vem ocorrendo de forma gradual, uma vez que permite a redução de material empregado na produção da embalagem.

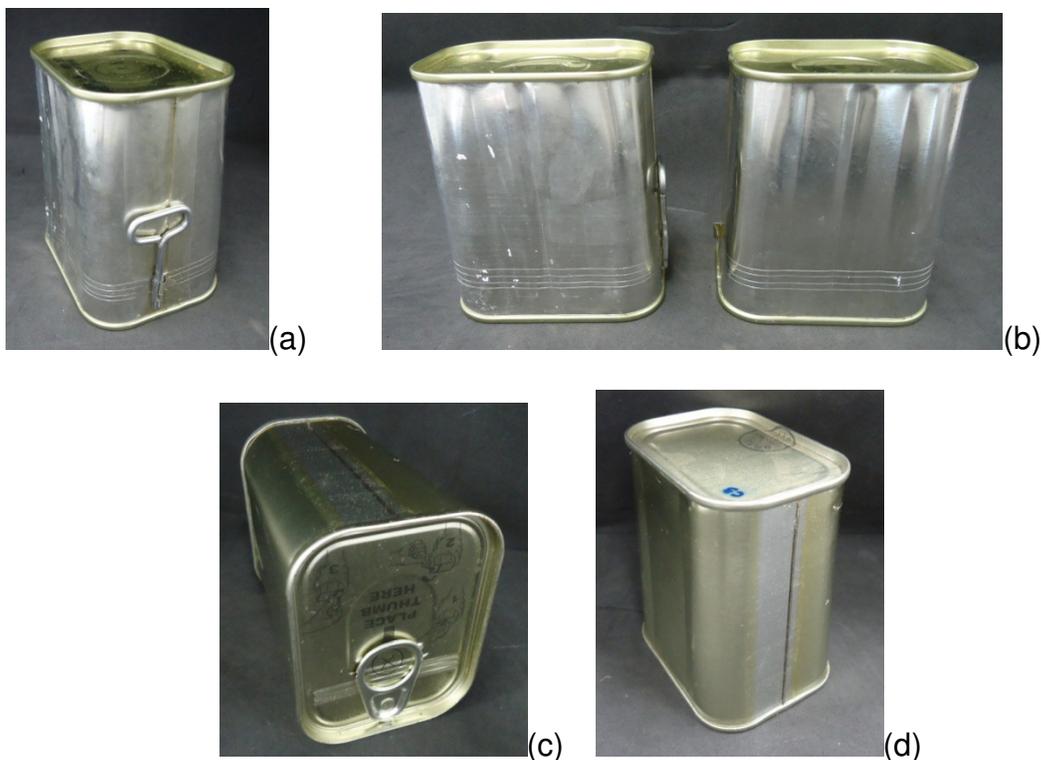


Figura 1.10. Embalagens utilizadas no acondicionamento de *corned beef*: (a) e (b) abertura convencional com chave, (c) e (d) sistema de fácil abertura (*easy-open*).

Na Tabela 1.2 são apresentados valores encontrados para composição centesimal de carne bovina em conserva.

Tabela 1.2. Composição centesimal da carne bovina em conserva.

Autor	Componente (%)			
	Proteína	Umidade	Lipídios	Cinzas
Anjos (1991)	15,8 a 26,4	54,0 a 62,0	8,0 a 25,0	3,2 a 5,0
Santos et al. (2006)	23,75 a 29,35	52,31 a 59,98	-	-
Augusto et al. (2010)	24,3 ± 0,8	57,6 ± 1,1	14,9 ± 0,4	3,2 ± 0,1

Santos et al. (2006) verificaram que o teor de nitrito residual variou de 0,88 a 8,74 mg.kg⁻¹.

De acordo com a especificação CAMPDEN (1991) de aparência do produto, deve haver uma capa cremosa branca ou amarelada de gordura cobrindo a carne

que deve se apresentar avermelhada sem pontos marrons ou cinzas (Figura 1.11). O produto não deve apresentar manchas de sulfuração para ser classificado como Grau A⁺. Para os produtos Graus A e B é permitida a presença de manchas de sulfuração desde que o produto não seja visualmente rejeitado em relação à distribuição e coloração da gordura, coloração típica da carne, textura e presença de defeitos.

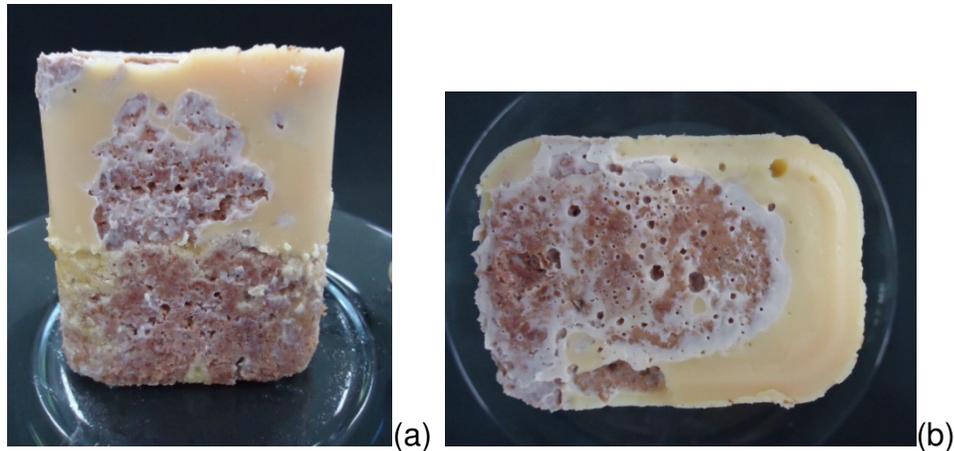


Figura 1.11. Blocos de *corned beef* com a distribuição da gordura característica: (a) vista lateral e (b) vista de topo.

Considerando as etapas envolvidas na sua elaboração, a carne bovina em conserva pode ser classificada como um produto cárneo reestruturado, haja vista que é proveniente de carne picada e moída, que é moldada na embalagem com o objetivo de gerar valor agregado ao produto obtido de recortes e retalhos (*trimmings*) de carne bovina. Seideman e Durland (1983), consideram ainda na definição do produto cárneo reestruturado que os processos de redução da carne a fragmentos menores seguidos da moldagem por compressão têm o objetivo de formar produtos que se assemelhem a bifês de músculos íntegros. Sendo assim, para muitos autores, os produtos reestruturados se referem somente ao denominado bife reestruturado, porém outros autores incluem neste conceito produtos como hambúrguer, linguiça e o apresuntado (MALINCONI, 1984).

Embora não possa ser incluído na clássica definição de produto reestruturado, é inegável que sob o ponto de vista da matéria-prima, moagem,

adição de sal, mistura e moldagem, a produção da carne bovina em conserva se favorece das propriedades funcionais das proteínas miofibrilares na obtenção de um produto com qualidade para a exportação.

1.3.7 Propriedades funcionais das proteínas da matriz cárnea

A funcionalidade das proteínas nos produtos cárneos encontra-se relacionada ao aspecto físico-químico que afeta as características de qualidade dos produtos finais, assim como possuem implicações tecnológicas diretas que são determinantes para os aspectos econômicos dos produtos. Segundo Pomeranz (1985) e Sikorski (2007) podem ser consideradas como propriedades funcionais das proteínas a capacidade de retenção de água, capacidade de emulsificação, capacidade de gelificação, cor, sabor, coesão, estrutura e textura dentre outras. A gelificação das proteínas musculares induzida pelo calor é de fundamental importância no processamento e determinante para as características de textura dos produtos cárneos.

De forma geral, a carne é uma excelente fonte de proteínas, correspondendo a aproximadamente 20,78% em massa na carne bovina (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). A carne pode ser definida como o tecido muscular após as transformações bioquímicas *post mortem*. As proteínas que compõem o músculo esquelético podem ser divididas em proteínas solúveis em água ou em solução salina (proteínas sarcoplasmáticas), proteínas solúveis em soluções salinas concentradas (miofibrilares) e proteínas insolúveis (do tecido conjuntivo) (PEARSON e TAUBER, 1984 e LAWRIE, 1998).

A unidade estrutural essencial do músculo esquelético é a fibra muscular que é constituída de uma membrana externa (sarcolema), de um citoplasma diferenciado ou fase líquida (sarcoplasma), que por sua vez é composto pelas miofibrilas (LAWRIE, 1998 e TORNBERG, 2005).

As miofibrilas são formadas pelos miofilamentos (espessos e finos), levando à formação de bandas claras e escuras. Nos miofilamentos são encontradas as proteínas miofibrilares que podem ser classificadas em contráteis (actina e

miosina), regulatórias (tropomiosina, complexo troponina, alfa-actina e beta-actina) e do cito esquelético (titina, nebulina e desmina).

A classe das proteínas miofibrilares constitui 50% a 60% das proteínas musculares, sendo que destas actina e miosina correspondem a 65% do total (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). A miosina compõe o filamento espesso e predomina com 45% do total das proteínas miofibrilares. Possui em sua estrutura uma região de cauda e cabeça dupla e forma complexos naturais com a actina. É a principal responsável pela maioria das propriedades funcionais.

O filamento fino é composto pela actina, tropomiosina e troponina, sendo que a actina corresponde a 20% das proteínas miofibrilares.

Actina e miosina compõem as miofibrilas e são responsáveis pela contração e relaxamento muscular e em produtos processados são as principais responsáveis pela capacidade de retenção de água. São insolúveis em água, porém solúveis na presença de sal.

A capacidade de retenção de água (CRA) é definida como a habilidade da carne reter sua própria umidade ou água adicionada durante a aplicação de forças externas (HAMM, 1986), como por exemplo, corte, aquecimento, trituração e prensagem e/ou centrifugação (ROQUE-SPECHT et al., 2009).

A imobilização da água no músculo é determinada pelo arranjo espacial das proteínas miofibrilares, principalmente pela miosina (HAMM, 1986). A água intracelular (livre) é mantida represada por forças capilares, forças de tensão superficial e é altamente dependente da estrutura proteica. Portanto, é muito dependente do espaço capilar entre e dentro das proteínas. Os fatores que influenciam o espaçamento entre os miofilamentos são: comprimento do sarcômero, estado de contração, pH, força iônica, pressão osmótica e presença ou ausência de cátions divalentes ou polifosfatos.

O efeito do pH na capacidade de retenção de água (CRA) é verificado quando o pH da carne se afasta do ponto isoelétrico das proteínas (aproximadamente 5,2). A CRA aumenta devido ao maior número de cargas livres que aumentam os sítios para ligação de hidrogênio com a água presente, e

também devido ao fenômeno de entumescimento miofibrilar que retêm água entre as fibras.

A formação do ácido lático e a queda de pH que ocorrem na carne *post mortem* são responsáveis pela diminuição da capacidade de retenção de água (ROQUE-SPECHT et al., 2009), haja vista que esta diminui em pH 5,0 a 5,4, ou seja no ponto isoelétrico do complexo actomiosina.

O ponto isoelétrico (pI) pode ser definido como o pH no qual a carga elétrica na proteína é zero. No pI do complexo actomiosina a maioria dos grupos carregados está envolvida na formação de pontes salinas ou ligações cruzadas e a CRA diminui. Acima ou abaixo do pI, as ligações cruzadas são quebradas como resultado da repulsão de carga. Isto é o que ocorre com a adição de sal (NaCl) na carne (SIKORSKI, 2007).

Sob elevadas concentrações de NaCl (acima de 2,5%) o pI do complexo actomiosina é alterado para um pH mais baixo devido à busca de cargas negativas ($-\text{NH}_3^+$) em proteínas pelo íon cloreto (Cl^-). Como resultado, o complexo actomiosina apresentará mais cargas na superfície, uma interação maior com a água e uma maior CRA (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). Além disso, o sal é promotor do sabor e do aumento da pressão osmótica, inibindo o crescimento microbiano e a deterioração do produto.

O sal também contribui para um aumento na ligação entre as partículas de carne, contribuindo para a textura e para a retenção da água livre. Devido à desnaturação proteica que ocorre com o cozimento uma massa sólida é produzida (TERRA et al., 2004).

Outro aspecto importante da miosina é a gelificação ou gelatinização, que é um processo físico-químico induzido pelo calor. O processo tem início com o aquecimento do músculo e a desnaturação parcial das proteínas, seguido pela agregação por interações hidrofóbicas e, por fim, as agregações de proteínas pequenas ou oligômeros (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). Durante o aquecimento em temperaturas entre 30 e 32 °C, as proteínas miofibrilares solubilizadas começam a desnaturar, agregam-se entre 30 e 40 °C, e gelificam entre 45 e 50 °C (TORNBERG, 2005).

Montezuma (2010) relata que o método de reestruturação aplicado no *corned beef* e o cozimento prévio sem a adição de sal promovem a desnaturação e a insolubilização das proteínas, assim como a gelificação do tecido conjuntivo colagenoso dos músculos e tem o objetivo de reduzir o esforço mecânico na compactação do enlatamento. Ainda segundo Montezuma (2010), a reestruturação deste tipo de produto inicia-se com a aplicação da pressão de compactação no enlatamento e a ligação (*binding*) dos pedaços pela adesão da gelatina. Assim, o processo completo de gelificação dos tendões ocorrerá durante a etapa adicional de cozimento, que ocorre no processamento térmico, com o caldo liberado dos pedaços de músculo e eventual água adicionada na formulação, proporcionando a distribuição da gelatina formada entre os pedaços de músculo para efeito de adesão.

1.3.8 Considerações finais

Embora diversos trabalhos tenham elucidado os motivos que levam a ocorrência da sulfuração negra e sua provável causa (DILL e CLARK, 1926; THOMPSON e WATERS, 1960; PIGOTT e DOLLAR, 1963; GRUENWEDEL e PATNAIK, 1971; STOLL et al., 1972; LAGHI, 1975; MARSAL, 1989; CHARBONNEAU, 2001; KONTOMINAS et al., 2006), não se encontra em literatura um estudo que apresente uma solução eficaz para o problema que é recorrente na indústria de conservas.

A maioria dos trabalhos citados procurou esclarecer e fornecer subsídios para o entendimento do problema, o que proporcionou uma melhora expressiva em relação à sulfuração pelo estanho e uma redução no tamanho das manchas negras observadas, porém, nenhum deles encontrou uma solução definitiva. Diante disso, destaca-se a importância do presente trabalho avaliar e buscar estratégias tecnológicas para reduzir ou evitar a ocorrência de sulfuração negra.

1.4 Referências

ABIEC. **Exportações brasileiras de carne Bovina**. Disponível em: <http://www.abiec.com.br/41_exportacao_ano.asp>. Acesso em: 13 dez. 2013.

ANJOS, V. D. A. Embalagens metálicas para produtos cárneos e pescado termoprocessados. In: **Embalagens para produtos cárneos**. Campinas, SP. CETEA/ITAL, 1991. Cap. 4, p. 49-72.

ANJOS, V. D. A. **Estudo do efeito do recozimento do aço sobre as propriedades físico-mecânicas e de resistência à corrosão da folha de flandres**. 1993. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM DE AÇO. **Nosso aço: uma história para ser contada**. São Paulo, SP: **ABEAÇO**, 2010. 146 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6665**: folhas laminadas de aço-carbono revestidas eletroliticamente com estanho ou cromo ou não revestidas - especificação. Rio de Janeiro, 2014. 22 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10531**: Embalagens metálicas: terminologia. Rio de Janeiro, 2007, 15 p.

AUGUSTO, P. E. D.; SANTANA, F. F.; CRISTIANINI, M. Utilização de modelamento matemático de transferência de calor na avaliação de processos de esterilização de carne bovina em conserva (corned beef). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 12, n. 2, p.179 – 187, 2010.

AZZERRI, N.; CERBONCINI, V. Aspects of tinfoil passivation. In: INTERNATIONAL TINFOIL CONFERENCE, 1984, London. **Proceedings...** London: International Tin Research Institute – ITRI, 1984. p. 421 – 432.

BOON D. D. Discoloration in processed crab meat – A Review. **Journal of food science**, Chicago – USA, vol. 40, p. 756 – 761, 1975.

BRASIL. Lei nº 9.832, de 14 de setembro de 1999. Proíbe o uso industrial de embalagens metálicas soldadas com liga de chumbo e estanho para acondicionamento de gêneros alimentícios, exceto para produtos secos ou desidratados. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 set. 1999.

CAMPDEN FOOD AND DRINK RESEARCH ASSOCIATION. **Canned food specification**: corned beef. Chipping Campden: Campden, 1991. 12 p.

CAN defect categories. Section 4: can end manufacturing defects. In: CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY. **Metal can defects manual**. Canada: Canadian Food Inspection Agency, 2002. cap. 7, 3 p. Disponível em: <<http://www.inspection.gc.ca/english/anima/fispoi/manman/canboi/toctdme.shtml>>.

Acesso em: 10 jan. 2014.

CAN MANUFACTURERS INSTITUTE. **CMI**. History of the can: an interactive timeline. Disponível em: <<http://www.cancentral.com/can-stats/history-of-the-can>>.

Acesso em: 05 fev. 2014.

CHARBONNEAU, J. E. **Tin plate producers – CMI-NFPA Research program on the cause and prevention of “sulfide black” in canned foods**. Washington: National Food Processors Association, 1978. p. 3 – 10.

CHARBONNEAU, J. E. Investigation of corrosion and container integrity in metal food containers using scanning electron microscopy-x-ray microanalysis **Scanning**, Mahwah, v. 23, n. 3, p. 198 – 203, 2001.

COLES, R.; KIRWAN, M. J. **Food and beverage packaging technology**. 2nd. ed. Chichester, West Sussex: Ames, Iowa: Wiley-Blackwell, 2011. 326 p.

COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL. **Folhas metálicas**. São Paulo: CSN, [s.d.]. 36 p. Catálogo.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2010. 900 p.

DANTAS, S.T.; ANJOS, V.D.A.; SEGANTINI, E.; GATTI, J.A.B. **Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: CETEA/ITAL, 1996. 317 p.

DANTAS, S. T. Tipos de embalagens metálicas para alimentos e bebidas. In: SARON, E. S.; GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999a. cap. 2, p. 35-57.

DANTAS, S. T. O processo de sulfuração. In: SARON, E. S.; GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: ITAL/CETEA, 1999b. cap. 5, p. 91 – 103.

DANTAS, S. T.; DANTAS, F. B. H.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. Evaluation of the packaging characteristics and product processing conditions in the development of sulfur staining in cubeb meat cans. In: IUFoST WORLD CONGRESS OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, 16., 2012, Foz do Iguaçu. **Resumo...** Ontario, Canada: IUFoST/ALACCTA, 2012. ISSN 2304-7992.

DILL, D. B.; CLARK P. B. Can Corrosion and Blackening in Certain Marine Products. **Industrial and Engineer Chemistry**, Washington – USA, v. 18, n. 6, p. 560 – 563, 1926.

GATTI, J. A. B. Vernizes e Vedantes. In: SARON, E. S.; GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. **Embalagens metálicas e sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999. cap. 2, p. 35-57.

GRASSINO, A. N.. et al. Corrosion inhibition with different protective layers in tinplate cans for food preservation. **J. Sci. Food Agric.** v. 90, p. 2419 – 2426, 2010.

GRUENWEDEL, D. W.; PATNAIK, R. K. Release of hydrogen sulfide and methyl mercaptan from sulfur-containing amino acids. **J. Agr. Food Chem.** Davis, v. 19, n. 4, p. 775 – 779, 1971.

HAMM, R. Functional properties of the myofibrillar system and their measurements. In: BECHTEL, Peter J. **Muscle as food**. Orlando: Academic Press, 1986. Chapter 4, p. 135 – 199.

KHAYAT, A. Hydrogen sulfide production by heating tuna meat. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 3, p. 601 – 609, May 1977.

KOHMAN, E. F. Lye hominy: Its discoloration and a new process for its manufacture. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 14, n. 5, p. 415 – 418, may 1922.

KONTOMINAS, M. G. et al. Investigation of fish product–metal container interaction using scanning electron microscopy–X-ray microanalysis. **Food Chemistry**, London, v.98, n. 2, p. 225 – 230, 2006.

KRAUS, F. J.; TARULIS, G.J. Can, steel. In: YAM, K. L. (Ed.). **The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology**. New York: John Wiley & Sons, 2009. p. 205 – 216.

LAGHI, C. A. Embalagens para carnes, aves e peixe. **Embalagem Vende**. São Paulo, v. 2, n. 7, 1975.

LAWRIE, R. A. **Ciência da Carne**. 6ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2005.

LOPEZ, A. **A Complete course in canning and related processes**. Book 3: processing procedures for canned food products. 12th ed., rev. enl. Baltimore: The Canning Trade, 1987. 375 p.

MALINCONI, José Antonio de La Vega. Efeitos da incorporação de isolado protéico de soja e plasma bovino desidratado nas características de um produto reestruturado de frango. 1985. 108 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1985.

MANNHEIM, C.; PASSY, N. Internal corrosion and shelf-life of food cans and methods of evaluation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 17, n. 4, p. 371 – 407, 1982.

MARSAL, P. The can and its uses: sulphide staining in tinsplate cans. **The canmaker**, Surrey, v.2, p. 40 – 42, July, 1989.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução normativa nº 83, de 21 de novembro de 2003. Aprova regulamentos técnicos de identidade e qualidade de carne bovina em conserva (*corned beef*) e carne moída de bovino. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 nov. 2003, seção 1, p. 29.

MIRANDA, S. H. G. de. **Quantificação dos efeitos das barreiras não tarifárias sobre as exportações brasileiras de carne bovina.** 2001. 233 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

MONTEZUMA, R. **Perfil de textura em conserva de carne bovina (Corned Beef) submetida a diferentes tratamentos térmicos e sua relação com a concentração das proteínas dos tecidos muscular e conjuntivo colagenoso.** 2010. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2010.

MORENO FILHO, V. **Embalagem metálica:** avaliação de folhas-de-flandres na fabricação de latas expandidas a partir do processo stretching. 2007. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Embalagem) - Escola de Engenharia Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2007.

MUCCILOLO, Pasqual. **Carnes:** conservas e semiconservas, tecnologia e inspeção sanitária. São Paulo: Ícone, 1985. 150 p. (Coleção Brasil agrícola).

PEARSON, A. M.; TAUBER, F. W. **Processed Meats.** 2nd edition. New York: AVI Book, 1984.

PIGGOT, G. M.; DOLLAR, A. M. Iron sulfide blackening in canned protein foods: oxidation and reduction mechanisms in relation to sulfur and iron. **Food Technology**, Chicago, v. 17, n. 4, p. 481 – 484, April 1963.

PIGOTT, G. M.; STANSBY M. E. Iron sulfide discoloration of tuna cans- n.1 Theory of iron-sulfide formation Background. **Commercial fisheries review**, Washington, v. 17, n. 10, p. 35, October, 1955.

POMERANZ, Y. **Functional Properties of Food Components**. 2nd. ed. Manhattan: Academic Press, Inc., 1985. p. 561

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. 1ª ed., São Paulo: Editora Hemus, 1992, 344 p.

REVISTA AGROPECUÁRIA. **A importância da pecuária na economia brasileira**. Disponível em: <<http://www.revistaagropecuaria.com.br/2012/07/16/a-importancia-da-pecuaria-na-economia-brasileira/>>. Acesso em: 12 dez. 2013.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: principles and practice**. 3rd. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013. cap. 7, p. 189 – 228.

ROCQUET, P.; AUBRUN, P. Sulphide staining inside tinplate cans and its prevention. **Br. Corrosion J.**, London, v. 5, p. 193 – 197, 1970.

ROQUE-SPECHT, V.F.; SIMONI, V.; PARISE, N. et al. **Avaliação da capacidade de retenção de água em peitos de frango em função do pH final**. Rev. Bras. Agrocienc., v. 15, n. 1-4, p. 77 – 81, 2009.

SANTOS, I. F.; MÁRSICO, E. T.; DUARTE, M. T. Qualidade físico-química de corned beef produzido por um estabelecimento situado em Barretos, SP. **Revista Brasileira de Ciência Veterinária**, v. 13, n. 2, p. 113 – 115, maio/ago. 2006.

SARON, E. S.; GATTI, J. A. B. Materiais metálicos utilizados na fabricação de embalagens para alimentos e bebidas. In: SARON, E. S.; GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: CETEA/ITAL, 1999. cap.1, p. 3 – 31.

SEIDEMAN, S. C.; DURLAND, P. R. **Restructured red meat products: in review**. Journal of Food Quality. Westport, v. 6, p. 81 – 99, 1983.

SIKORSKI, Z. E. **Chemical and functional properties of food components**. 3rd edition. Boca Raton: CRC Press, 2007.

SILVA, N. da; SILVEIRA, N. F. A.; JUNQUEIRA, V. C. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Varela, 1997. 295 p.

SILVA, P. **Produção e características metalúrgicas das folhas de aço**: folhas de flandres, folhas-não-revestidas, folhas cromadas. 4 ed. Volta Redonda: CSN, 1978. 63 p.

STOLL, P. A.; HUFFMAN, G.P.; DUNMYRE, G.R.; LEFKOWITZ, M. Identification of ferrous orthophosphate and ferric oxyhydroxide in "Sulphide Black" from canned chicken haddie. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 37, p. 77 – 79, 1972.

TERRA, N. N., TERRA, A. B. de M., TERRA, L. de M. (2004). **Defeitos nos produtos cárneos: origens e soluções** (1th Ed.), São Paulo, Varela.

THOMPSON, M. H.; WATERS, M. E. Control of Iron sulfide discoloration in canned shrimp (*Xiphonius* sp.) – part 1 **Commercial fisheries review**, Washington, v. 22, n. 8, p. 1-7, August 1960.

TORNBERG, E. Effects of heat on meat proteins – Implications on structure and quality of meat products. **Meat Science**. v. 70, p. 493 – 508, 2005.

TURNER, T. A. **Canmaking for can fillers**. Sheffield, England: Sheffield Academic Press, Boca Raton, FL, U.S.A: CRC Press, 2001. 404 p. (Sheffield packaging technology).

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Food Safety and Inspection Service. Food Safety Information. **Corned beef and food safety**. Washington, DC: USDA/FSIS, 06 ago 2013. 1 p. Disponível em:

<http://www.fsis.usda.gov/wps/wcm/connect/c5b2af53-6493-4fa9-a4f1-6eac0f46d1ad/Corned_Beef_and_Food_Safety.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 27 jan. 2014.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Food Safety and Inspection Service. **Microbiology of commercially sterile and shelf-stable products**. Washington, DC: USDA/FSIS, 20 may 2009. 37 p. Disponível em: <http://www.fsis.usda.gov/wps/wcm/connect/d0d77f2f-73b1-461d-a453-5c8015a114cf/FSRE_SS_2Microbiology.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 27 jan. 2014.

VALIGRA, L. The father of food preservation. **Food Quality & Safety Magazine**, New Jersey, february/march 2011. Disponível em: http://www.foodquality.com/details/article/1023773/The_Father_of_Food_Preservation.html?tzcheck=1>. Acesso em 13 jun. 2014.

WEDDING, L. M. (Ed.). **Canned foods: principles of thermal process control, acidification and container evaluation**. 7th ed. Washington, DC: GMA, 2007. 193 p.

WILSON, N. R. P. et al. **Meat and meat products: factors affecting quality control**. London: Applied Science Publishers, 1981. 207 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **CODEX STAN 88-1981**: codex standard for corned beef. Switzerland, 1981. Rev. 1991. 4 p. Disponível em: <<http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/157/CXS088eu.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2014.

Chapter 2: The effects of processing and packaging parameters on the occurrence of sulphide black in canned meat

Fiorella B. H. Dantas, Sílvia T. Dantas, Daisy Moitinho, Carolina C. M. Albers, Marise A. R. Pollonio. The effects of processing and packaging parameters on the occurrence of sulphide black in canned meat. **International Journal of Food Science and Technology**, 2014, 49, 1635 – 1643.

DOI: 10.1111/ijfs.12466

Summary

The aim of this study was to evaluate the packaging and processing parameters that produce sulphide black in corned beef. Twenty experimental batches were prepared, and in order to evaluate the effect of the packaging manufacturing process, variations were introduced in the tin layer, in the cure of lacquer applied inside, and in the presence or absence of superficial scratches in the lacquer. Processing parameters, such as sterilising time and temperature as well as filling temperatures were evaluated. The visual evaluation carried out to check the occurrence of black spots and the statistical analysis of variance with 95% of confidence interval showed that the lids that were produced with a greater total tin layer (5.6 g.m^{-2}), with normal cure ($200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), and without scratches had a lower occurrence of the problem. The analyses also showed that the use of filling temperatures lower than $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ decreased the presence of black spots.

Key Words: Black spots, canned meat, corned beef, metallic packaging, sulphide black.

Ocorrência de sulfuração negra em carne enlatada: efeito dos parâmetros de processamento e da embalagem

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar os parâmetros de embalagem, matéria-prima e processamento, que promovem a sulfuração negra em produto cárneo em conserva (*corned beef*). Foram preparados 20 lotes experimentais, sendo que para avaliar o efeito do processo de fabricação das embalagens, foram introduzidas variações na camada de estanho da folha de flandres (2,8 e 5,6 g.m⁻² de estanho total) e na condição de cura do verniz aplicado internamente (temperaturas de 200 °C e 220 °C), além da presença ou ausência de defeitos superficiais no revestimento de verniz. Parâmetros das condições de processo também foram avaliados, tais como tempo e temperatura de processo e temperatura de enchimento. Verificou-se influência da condição de cura na maior porosidade e destacamento do verniz nas tampas com verniz supercurado (220 °C), atribuído à redução da flexibilidade do verniz causada pela alteração do processo de cura. A avaliação visual realizada para verificar a ocorrência dos pontos pretos e a análise estatística de variância com 95% de confiança mostraram que as tampas produzidas com maior camada de estanho total (5,6 g.m⁻²), verniz interno com cura normal (200 °C) e sem defeitos no verniz interno apresentaram menor ocorrência do problema. Ainda de acordo com as análises realizadas, a utilização de temperaturas de enchimento inferiores a 40 °C reduziu a presença dos pontos pretos.

Palavras-chave: Pontos pretos, carne enlatada, *corned beef*, embalagem metálica, sulfuração negra.

2.1 Introduction

Brazil is one of the world's largest exporters of beef. In 2011, 1 097 000 tons was shipped abroad, 10.8% less than the previous year. However, the revenue with total exports increased 11.65%, which was caused by 25.17% increase in the prices of the average exported beef, enabling Brazil to return to the levels of 2008. The decline in the exports may have been caused by the EU crisis, the Russian boycott to Brazil's beef exports and the US market, which imports processed meat from Brazil, and where residues of vermifuge above the permitted levels were found in 2010. Nevertheless, the prediction of growth in the exports of beef this year –10% in the volume and 20% of the revenue – is based on the perspective of sales increase to the main markets such as Russia, which is expected to enable more slaughterhouses (Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes, 2012).

Canned meat or corned beef has low acidity and subjected to a severe thermal treatment inside the package (commercial sterilisation) to make sure that it is preserved (Augusto et al., 2010). During the sterilization process, which can last minutes or hours (for canned meat), high temperatures are used and may reach 125 °C for many minutes and the package must be resistant to such temperatures so as not to compromise its hermetic seal (Tribst & Faria, 2010). For thermoprocessed products, the metallic packaging is considered the most suitable. One of its most important characteristics is the hermetic seal, that is, this package ensures that the product does not interact with the external environment, preventing contact with light, oxygen and the penetration of microorganisms, preserving the commercial sterilisation and its contents after it is processed (Anjos, 1991).

High-protein food such as canned food, poultry, fish and leafy vegetables may be a source of sulphide black. The free hydrogen sulphide released by the degradation of proteins, when in contact with the metal from the packages, results in metal sulphides. The formation of tin sulphides (sulphide staining) produces the colours violet and brown, whereas iron sulphides (sulphide black) results in stains or black spots. The occurrence of sulphide black does not depend only on the

packaging characteristics, such as the kinds of metal sheets and lacquer, but also on the product and the production process (Dantas et al., 1999). According to Marsal (1989), the thermal treatment increases the sulphide staining or sulphide black in marine products. The long treatment produces a much greater quantity of hydrogen sulphide compared to the treatments carried out in short periods of time.

The phenomenon of sulphide staining or sulphide black is more likely to happen with products with lower acidity, such as processed meat, as the dissociation of mercaptans (SH₂) in SH⁻ or S²⁻ depends on the pH. The more acid the pH is, the smaller the dissociation is. Furthermore, the thin sheet and the kind of lacquer are important factors as the steel offers conditions for the reaction of iron (Fe) with sulphur (S) to occur. As a rule, this occurs in deformity points, in the weld, in scratches in the lacquer or in protective layers.

The first stage of sulphide black formation involves sulphur-containing amino acids and takes place during the thermal processing. The thioproteins are degraded and release sulphur-containing amino acids, such as cystine, cysteine and methionine. In the second stage, the amino acids dissociate into sulphur compounds (SH⁻, SH₂, mercaptans) for a later dissociation in S²⁻. The FeS formed by the reaction between S²⁻ released in the dissociation and the Fe²⁺ ion, which is the oxidized form of the metallic material due to corrosion (Piggot & Dollar, 1963; Gruenwedel & Patnaik, 1971; Johnson & Vickery, 1964 in Khayat, 1977; Dantas et al., 1999), precipitates in a dark compound located in some regions, either on the product or on the surface of the package (Fig. 2.1).

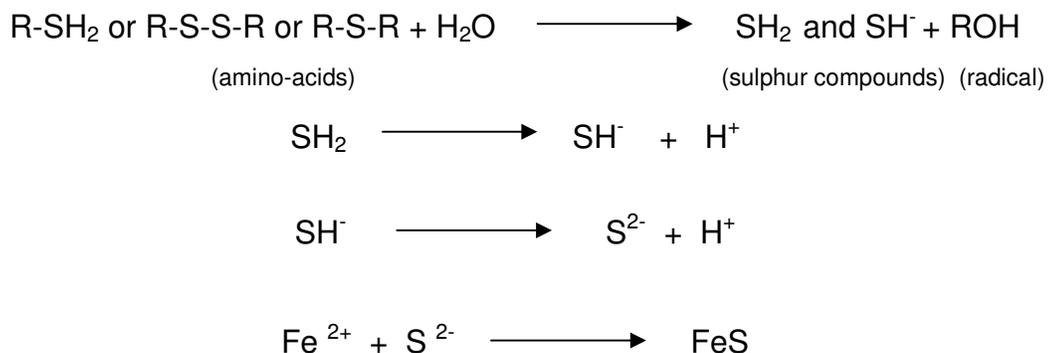


Figure 2.1. Amino acids dissociation.

Mohan et al. (2008) observed a slight decrease in cysteine and methionine between raw and processed shrimp in aluminium cans processed at 121.1 °C for 52.53 min. The authors reported that the decrease was due to the heat-sensitive nature of these amino acids. Losses of sulphur-containing amino acids were detected by Kadidlova et al. (2010) in three types of ready-to-eat entrées with increasing storage time and temperature.

Corned beef is the processed product obtained exclusively with beef, which is cured, cooked, packaged, hermetically sealed, commercially sterilised and quickly cooled down. Corned beef can be obtained without adding cure agents to meet the commercial and legal requirements, as long as it does not compromise the food safety of the final product (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2003). Beef, the main ingredient of corned beef, is one of the main products susceptible to the reaction, as it consists of about 3% of sulphur-containing amino acids such as cysteine and methionine. Brazil is a great exporter of canned food. However, the Brazilian product has been sometimes rejected by the agricultural authorities of such countries due to the presence of sulphide black, which makes new research into this relevant area.

The objectives of this research were to evaluate the parameters that give rise to sulphide black in corned beef and to find technological strategies that reduce or prevent its occurrence by analysing the influence of factors related to the processing and packaging conditions.

2.2 Materials and methods

2.2.1 Product

The corned beef was produced by using frozen industrialised meat from slaughterhouses under the federal inspection, and by adding liquid fat (approximately 1%), salt (2%), sugar (1%) and nitrite solution (0.06%). The meat was previously cooked and then grounded in discs with holes of 4 mm diameter.

The processing consisted of the following stages: cooking, mincing the raw material, formulation and homogenisation, packaging, double seaming, thermal treatment and the final product packaging.

The frozen meat was evaluated with regard to its centesimal composition and coliform count, *Escherichia coli*, psychrotrophic and *Staphylococcus aureus* according to the AOAC methods (2010).

2.2.2 Cans

Trapezoidal welded tin cans with easy-open bottoms were used (Fig. 2.2). The production consisted of two stages: preparation of tinplates by cutting coils, lacquering and curing and then the manufacturing of each can component (lid, body and bottom), as well as double seaming. The variables established for the can lids were the following: the tin layer of the internal face with 2.8 and 5.6 g.m⁻², lids with superficial scratches and normal lids, as well as internal cured lacquer (200 °C) and supercured lacquer (220 °C). The internal face of the body and the bottom were made of 2.8 g.m⁻² tin layer, and the lacquer was epoxy phenolic with aluminium, cured under normal conditions. Powder lacquer was applied as side stripe.



Figure 2.2. Photographs showing the can (a), the bottom (b), and the lid (c) used in this study.

2.2.3 Processing

After homogenising the ingredients, the product was disposed into the cans at 35, 45 and 55 °C, and the packed product was processed in vertical retorts under two time conditions and thermal treatment temperatures, 121 °C per 80 min and 125 °C per 65 min (company standards) with a minimum sterilisation value (F_0) of 8 min, meeting the requirements of safety and microbiological product stability, both according to the Brazilian and American legislation.

2.2.4 Experimental batches

Twenty experimental batches were prepared considering the effects of the packaging production and the processing conditions according to Piggot and Dollar (1963) and Marsal (1989). Table 2.1 shows the experimental batches prepared for the evaluation.

Table 2.1. Description of the experimental batches

Batches	Tin layer (g.m ⁻²)	Lacquer cure	Scratches	Filling temperature	Thermal treatment
A	2.8	Normal	No	35 °C	121 °C per 80 min
B	2.8	Normal	No	45 °C	125 °C per 65 min
C	2.8	Normal	Yes	35 °C	121 °C per 80 min
D	2.8	Normal	Yes	55 °C	125 °C per 65 min
E	2.8	Normal	No	45 °C	121 °C per 80 min
F	2.8	Super	Yes	45 °C	121 °C per 80 min
G	2.8	Super	Yes	35 °C	125 °C per 65 min
H	2.8	Super	No	55 °C	121 °C per 80 min
I	2.8	Super	No	35 °C	125 °C per 65 min
J	2.8	Super	No	45 °C	121 °C per 80 min
K	5.6	Normal	Yes	45 °C	121 °C per 80 min
L	5.6	Normal	Yes	35 °C	125 °C per 65 min
M	5.6	Normal	No	55 °C	121 °C per 80 min
N	5.6	Normal	No	35 °C	125 °C per 65 min
O	5.6	Normal	No	45 °C	121 °C per 80 min
P	5.6	Super	No	35 °C	121 °C per 80 min
Q	5.6	Super	No	45 °C	125 °C per 65 min
R	5.6	Super	Yes	35 °C	121 °C per 80 min
S	5.6	Super	Yes	55 °C	125 °C per 65 min
T	5.6	Super	No	45 °C	121 °C per 80 min

Characterization of the metallic material used in the can production (tinplate with coating of 2.8 and 5.6 g.m⁻²)

Tests for the characterization of the metallic material (thickness, hardness, tin layer and roughness) were applied to six test pieces, according to the methods described in NBR NM ISO 6508-1 (2008), ABNT NBR 8481 (2008) and ABNT NBR 7407 (2009), respectively. The roughness of the internal metallic surface was evaluated in relation to the average roughness 'Ra', according to the methodology described in Dantas et al. (1996).

Characterization of the internal lacquer used in the can production (cured at 200 °C and supercured at 220 °C)

The tests for the characterization of the internal lacquer were carried out in the side stripe and in tinplates, previously lacquered and intended for the manufacturing of the can components (body, lid and bottom). Five test pieces were evaluated from each region, according to the methodology described by Faria et al. (1993), Dantas et al. (1996), ABNT NBR15660-1 (2008) and ASTM D 3359 (2008). The porosity was determined by the electrochemical method (WACO Enamel Rater Test, Chicago, IL, USA), and the lacquer was identified by Fourier transform infrared spectrophotometer (Perkin Elmer, Spectrum 100, Beaconsfield, BUCKS, UK).

2.2.5 Evaluation of the cans with the product

Thirty-two cans and the respective product blocks were visually evaluated regarding the presence of sulphide black in different regions, according to the classification presented in Table 2.2.

Table 2.2. Classification of the sulfide condition on the internal faces of the can lids and/or the product.

Degree	Description
0	Absence of spots or stains
1	Presence of up to three small spots and/or a dark line
2	Between four and nine small spots and/or one big spot
3	Between ten and fifteen small spots and/or up two smaller stains or one big stain

The filling condition was evaluated in relation to its net weight, volume of gas and the gaseous composition in the headspace in thirty-two cans, eight cans and five cans, respectively. The net weight was determined according to the methodology described in Zenebon and Pascuet (2005), and the volume in the head space and dissolved in the product was analysed according to the methodology described in Dantas et al. (1996). The gaseous composition in the headspace (oxygen and hydrogen) was determined by using a chromatograph (Agilent, model 7890, Waldbronn, Germany), and the results were expressed in volume of gas (% v/v) (Dantas et al., 1996). The gaseous composition was determined in nine experimental batches (A, E, G, I, K, M, Q, R, and S), considering at least one determination for each processing condition.

The results obtained in the visual evaluation of the can with the product were submitted to analysis of variance (ANOVA) with 95% confidence interval, by using the program called MINITAB version 15.1.20.0 [S.I.]; Minitab-Inc., State College, PA, USA. The results of the net weight and the vacuum were statistically analysed by analysis of variance, and the averages were then compared with Tukey's test, considering 95% confidence interval, through the MINITAB program, version 15.1.20.0 [S.I.] (Minitab-Inc.), and STATISTICA (data analysis software system) version 5 (StatSoft. Inc., Tulsa, OK, USA). Where applicable, results are presented as mean \pm SD.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Product

The meat used in the production of the experimental batches was in accordance with the resolution RDC n.12, 2 January 2001, by National Health Surveillance Agency. As regards the microbiological analysis, it showed hygienic and sanitary conditions and adequate product handling (Brasil, 2001). The centesimal composition remained close to the reference values, and the fresh meat's intrinsic features were preserved (73% of water, 21% of protein and 6% of lipids) (Lambert et al., 1991 in Nishi, 2008), as well as the parameters of water activity, pH, humidity, fat and ash. Therefore, the raw material used in the production of the experimental batches had characteristics that met the requirements demanded in the corned beef production.

2.3.2 Characterization of the metallic material and internal lacquer used in the can production

The samples were within the permitted tolerance in accordance with the specific norms for each sample (ABNT NBR 6508-1: 2008; ABNT NBR 8481:2008; ABNT NBR 7407: 2009; ABNT NBR 6665: 2010). Similarly, regarding roughness, the body sample may be classified into bright finish, and the lid and bottom samples into stones finish.

The lacquer present in the can components were identified as epoxy phenolic aluminium for the lid and the body, and organosol aluminium for the bottom and the side stripe. The adhesion of the internal lacquer on the lid, body, bottom and side stripe samples was excellent. However, the supercured samples had detachment of the lacquer, and the lid with the biggest coating (5.6 g.m^{-2}) had the worst performance. The cure degree evaluated by the absorption of dyes showed that the higher cure temperature results in a larger grouping of lacquer molecules, reducing the dye absorption (Fig. 2.3). The porosity of the supercured cans was superior to that of the normal cure cans, with average values $162.6 \pm 51.5 \text{ mA per can}$ and $127.7 \pm 56.7 \text{ mA per can}$, respectively, which can be attributed to a bigger susceptibility to the discontinuity of the lacquer caused by

reduced flexibility. Dantas et al. (2011) found porosity in the internal lacquer in pea cans of 63.2 ± 5.3 mA per can for the lacquer identified as oleoresinous and with a suitable cure degree, showing that the results found for the trapezoidal tin cans were high. For aggressive products such as tomato sauce, Dantas et al. (2012b) found internal lacquer porosity of 47.6 ± 13.9 mA per can for the lacquer identified as epoxy phenolic with an adequate cure degree.

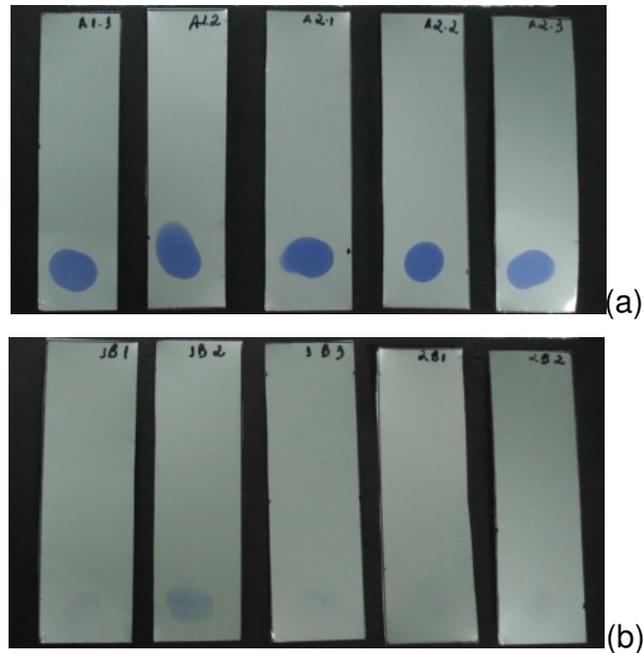


Figure 2.3. Photographs showing the test pieces after the test of the cure degree by absorbing the dyes (methyl violet): (a) lacquer with normal cure (200 °C), (b) supercured lacquer (220 °C).

2.3.3 Evaluation of cans with the product

The visual evaluation of the product and the cans after the thermal processing made it possible to check that the twenty experimental batches showed sulphide black in different degrees, as presented in Figs 2.4 and 2.5³. The experimental batches with higher frequency of zero degree cans, that is, with the absence of black spots or black stains, were the batches identified as P, L and A,

³The frequency of sulphide black occurrence in each degree provided in Table 2.2 was calculated based on the evaluation of thirty-two cans and product blocks for each batch.

with more than 70% of evaluated units without the presence of black spots, followed by batch M with more than 60% of intact units. The batches identified as L, M and P have in common the tin layer used in the lid production of 5.6 g.m^{-2} , and the batches A, L and P were filled at $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Sulphide black in Degree 3 was checked in batches identified as B, D, E, F, K, Q and R, which, with exception of batch R, were filled at $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 batches) and $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 batch), indicating that the intermediate filling temperature presented the worst performance. This fact can be accounted for the denaturation of myofibrillar proteins that start at temperatures between 30 and $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$, go on to the grouping stage between 30 and $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and achieve the stage of gelation between 45 and $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lantto, 2007 in Montezuma, 2010), that is, probably at temperatures between 40 and $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, the sulphur ion from the sulphur-containing amino acids presents more availability. The lid scratches had a more significant influence on the batches produced with 2.8 g.m^{-2} tin sheets, in which the coating thickness is directly proportional to the weight per area, that is, steel is more easily hit by the friction of the sharp material. In the cans produced with 5.6 g.m^{-2} tin, the influence of the scratches was also observed. However, the frequency of the occurrence of zero degree units was higher compared to the cans produced with a small layer.

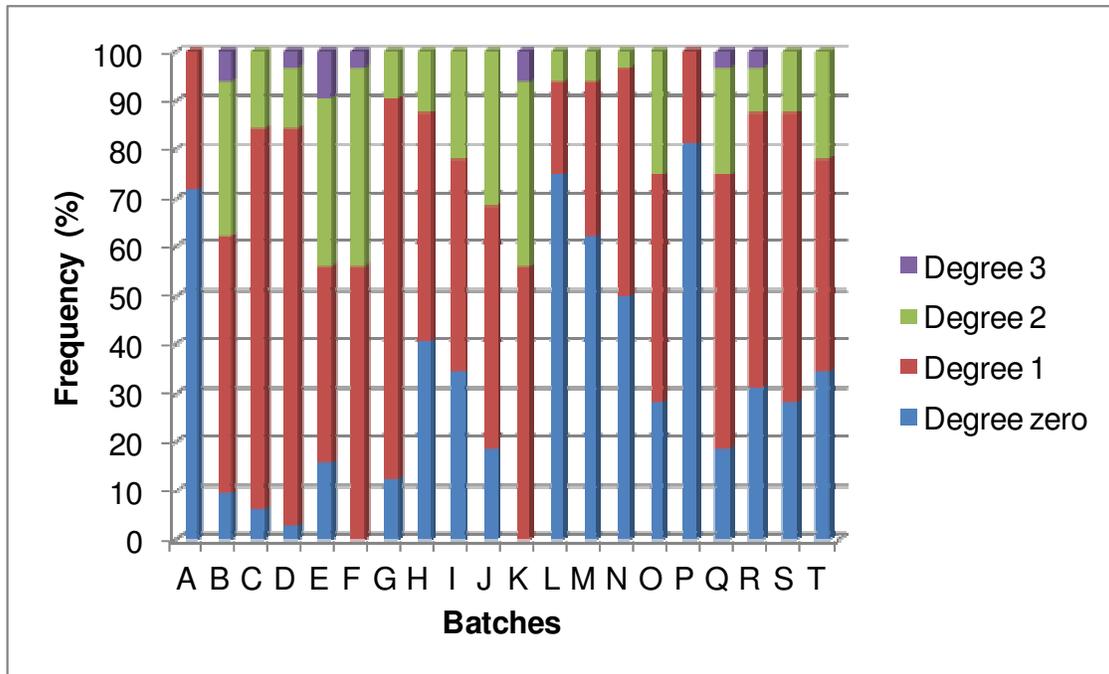


Figure 2.4. Frequency of sulphide black occurrence in each Degree established in Table 2.2.

The good performance observed in batch A cans with regard to sulphide black may be accounted for a failure during its production. Unlike the other nineteen experimental batches, sodium chloride (NaCl) was not added to the batch A product. Thus, the dry mixture that should have sodium chloride and sugar was prepared only with sugar. This fact indirectly provided us new and relevant information about the salt influence on the problem under study. Adding sodium chloride is important because it works directly in the microstructure of the meat, in the solubilisation of myofibrillar proteins and consequently, in the water-binding capacity (WBC). Montezuma (2010) reported that the restructuring method applied in the corned beef and the previous cooking without adding salt result in denaturation and insolubilisation of proteins, as well as the gelation of the connective and collagenous muscle tissue, and aimed to reduce the mechanical effort in the compacting of the product in cans. Montezuma (2010) also claimed that the product restructuring starts at this stage and that it will be complete in the thermal process with the gelation of tendons and the distribution of gelatin formed in the pieces of the muscle.

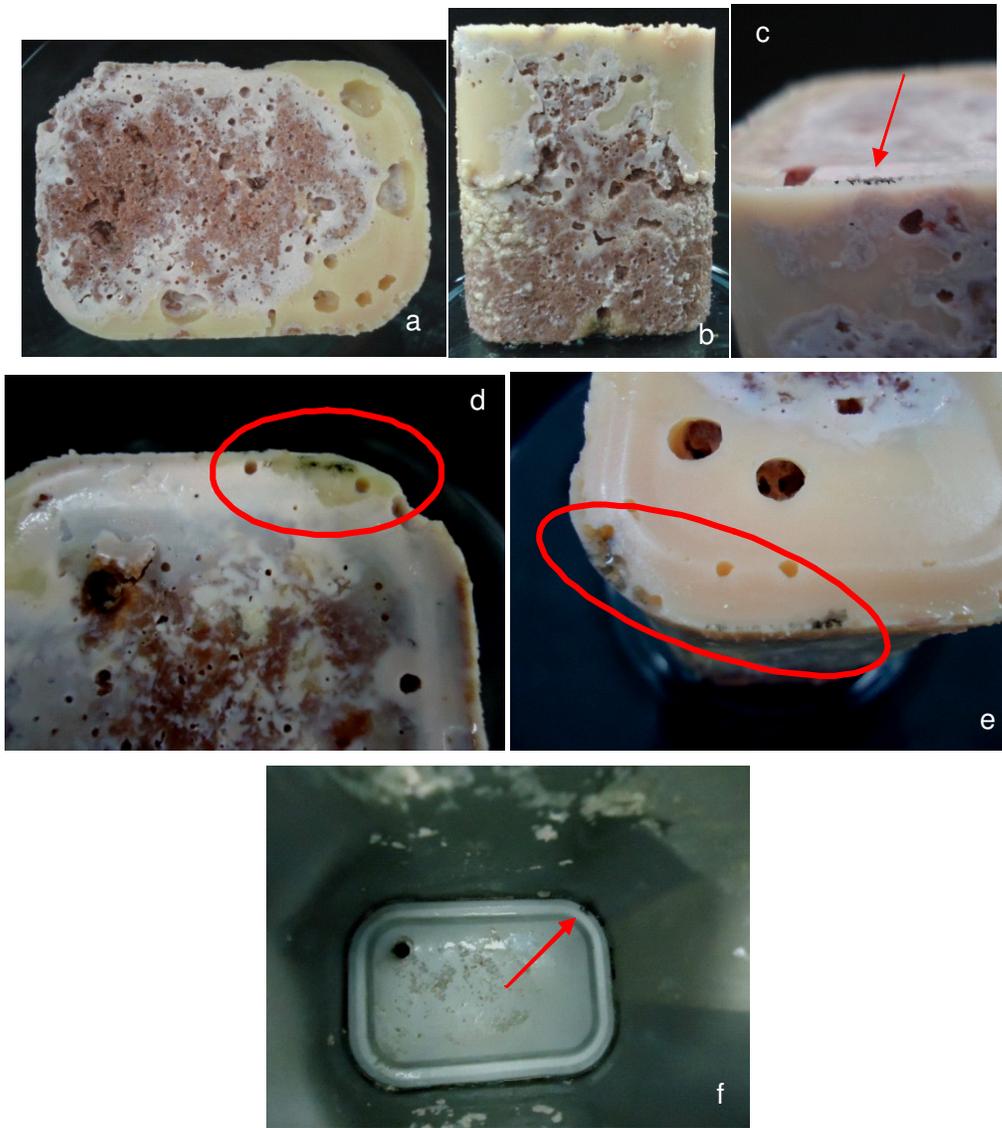


Figure 2.5. Photographs showing the Degrees given to stains or black spots: (a) and (b) Zero Degree, (c) Degree 1, (d) Degree 2, (e) Degree 3, (f) impression of stain Degree 3 on the can.

Almonacid et al. (2012) claimed that salt increases the solubilisation of proteins and the water-binding capacity increases protein–protein and water–protein interactions.

Without adding salt, the proteins stay away from the isoelectric point and remain not soluble in the mixture as they are soluble only in saline solutions. Hamm and Hofmann (1965) in Khayat (1977) found that nearly all H_2S produced

during the thermal treatment come from the structural muscle proteins, and not from water-soluble compounds, such as cysteine. It is likely that the non solubilisation of proteins continued during the thermal treatment and avoided the release of sulphur-containing compounds, which are necessary for the sulphide black to occur. On the other hand, this is not a valid resource to avoid sulphide black as sodium chloride is an ingredient that is in the identity standards and product quality. Currently, several studies are being carried out with a view to reducing the quantity of sodium in foodstuffs due to its negative effects on health, such as the increasing risk of high blood pressure. However, the total substitution faces challenges due to the change in taste in processed meat (Jimenez-Colmenero et al., 2001). Anyway, the effect of sodium chloride stems from the negatively charged Cl^- ions, which are more strongly linked to proteins, rather than the positively charged Na^+ ions.

Another fact that influenced the development of stains or black spots was the net weight. The graph in Fig. 2.6 presents the average results obtained for each experimental batch, as well as the interval with 95% of confidence. It can be noted a difference higher than 20 g in the results of the averages in the batches, while for batch G this difference was higher than 40 g. Montezuma (2010) found a variation of only 3 g, between 340 and 343 g, in batches produced with the same product in the same can. The batches with a higher frequency of cans with stains or black spots classified into Degree 3, namely B, D, E, F, K, Q and R, also presented high product weights, differently from batches A, L, M and P, which had lower weights. The ANOVA ($P < 0.05$) and the Tukey test ($P < 0.05$) showed no significant difference in the results of batches B, D, E, F and K and in the results of batches A, L, M and P. A larger quantity of the product may be able to reduce the headspace, although it can introduce a larger quantity through the oxygen incorporated in the product in the mincing and mixing process. In addition, it can hinder the product compression in the canning process and, consequently, the removal of occluded air in the product mass.

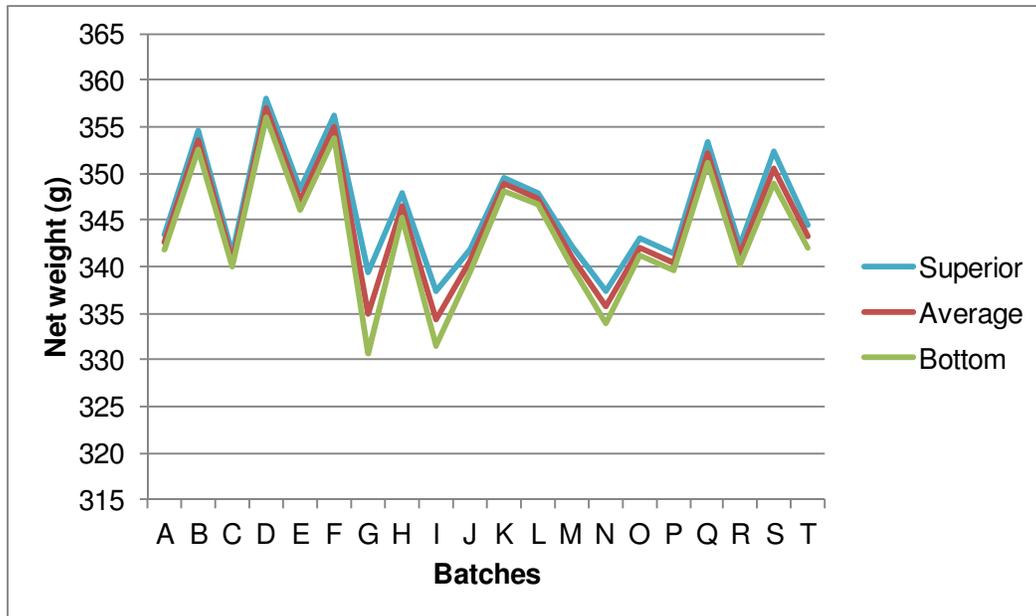


Figure 2.6. Average results and the interval of 95% reliability in the net weight determined in the twenty experimental batches.

Almonacid et al. (2012) analysed the loss of water and, consequently, loss of weight and nutrients in canned mussels. They found that a shorter period of time in the thermal processing (precooking and sterilisation) increased significantly the capacity of the processing plant as well as the weight of the commercialised product, which reduced losses.

The results of oxygen concentration in the cans' headspace showed that batches G and I (filling at 35 °C and processing at 125 °C per 65 min) had lower concentrations on average, respectively, 1.15 ± 0.38 and 1.86 ± 0.27 in gas percentage (v/v). Batches A (35 °C and 121 °C per 80 min), E and K (45 °C and 121 °C per 80 min) showed average concentrations of $2.20 \pm 0.45\%$, $2.33 \pm 0.70\%$ and $2.72 \pm 0.15\%$, respectively. Batches R (35 °C and 121 °C per 80 min), Q (45 °C and 125 °C per 65 min), S (55 °C and 125 °C per 65 min) and M (55 °C and 121 °C per 80 min) showed the highest average results: $3.10 \pm 1.19\%$, $3.60 \pm 1.32\%$, $3.76 \pm 1.57\%$ and $4.27 \pm 1.28\%$, respectively. Thus, these results may indicate that the filling at 35 °C resulted in lower residual oxygen inside the cans. The oxygen depolarises, accelerating the corrosion process and, consequently, the sulphide black reaction. The percentage of hydrogen found in all evaluated batches was

below what is considered in other gases in the average air composition (1%), indicating that there was no corrosion at an advanced stage inside the evaluated cans.

Figure 2.7 shows the results of gas volume in the headspace and dissolved in the product. Considering the concentration of oxygen, in gas percentage (v/v), and the determined volume of air, it is possible to calculate the volume of oxygen inside the cans (Table 2.3).

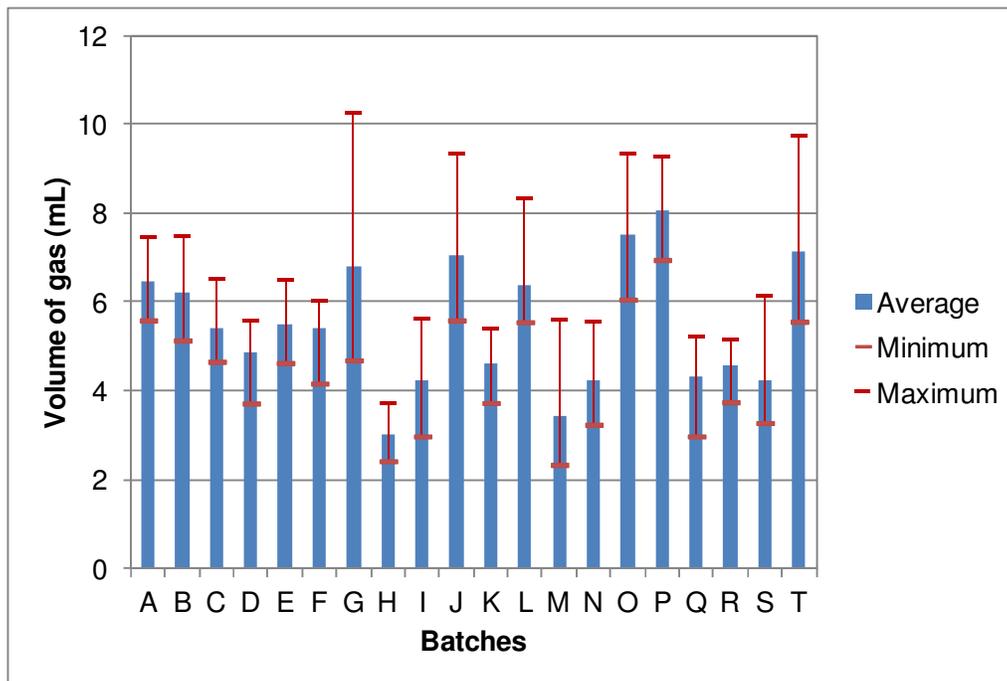


Figure 2.7. Average results, minimum and maximum volume of gas determined in twenty experimental batches.

Table 2.3. Average results of air volume and oxygen in corned beef cans.

Batches	Air volume (mL)	O₂ volume (mL)
A	6.44	0.14
E	5.50	0.13
G	6.78	0.08
I	4.23	0.08
K	4.59	0.12
M	3.45	0.15
Q	4.32	0.16
R	4.58	0.14
S	4.22	0.16

Considering that during the production of the experimental batches, the whole mass of the product was minced and mixed into the ingredients in the same period of time (7 min), it is possible to conclude that the parameter of greater influence is the filling temperature as the smaller volumes of oxygen inside the cans were checked in batches G and I, both of which had filling temperatures of 35 °C.

The vacuum determined in cans of all experimental batches had a variation of - 0.09 psi (0.0006 MPa or 0.18 pol Hg) for batch I to + 0.12 psi (0.0008 MPa or 0.24 pol Hg) for batch J; in other words, there is no statistically significant difference of 95% confidence interval in the results. The formation of vacuum relies mainly on the product temperature during the filling up to the closing of the package, meaning that the higher the temperature, the higher the vacuum. In addition, the filling level of the package has also an influence. In summary, for the same product temperature, the same quantity and the same closing condition, the higher the vacuum, the smaller the volume of headspace will be, as long as a minimum value is kept. In this study, there was no headspace in the analysed cans, which is a common practice in the companies so as to eliminate the oxygen and avoid problems such as the fat darkening.

The visual evaluation has also allowed us to observe that the region with higher incidence of stains or black spots is the curvature or cover radius (65% of

the occurrences). This result indicates that the double seam area, where there is greater mechanical stress lacquer, should receive more attention during the stages of lacquer specification, application to the metal substrate and closing. 59% of cans that presented black stains had the scratches on the lids.

The thermal treatment of canned products, whose heat transfer happens by conduction, results in super-processing of its edges for security assurance of the cold point (Augusto et al., 2010). This severe treatment, or rather, overcooking, of the edges can also explain the higher incidence of stains or black spots in the curvature of the cover. Thus, the thermal treatment carried out in a shorter period of time may minimize such effect.

Dantas et al. (2012a) analysed canned cubed meat in 6 lb (2 kg) packages and found that high temperatures of the brine and a small headspace decreased the occurrence of sulphide black. Unlike the corned beef, the product evaluated by Dantas et al. (2012a) shows cover liquid or brine, whose heat transfer behaves initially like a convective heating system. Therefore, the difference in the effect on the sulphide black in the filling temperature in both studies shows the relevance of such research for the various kinds of products.

2.4 Conclusion

This study was undertaken in order to evaluate the effect of processing and packaging on the occurrence of sulphide black in corned beef cans and showed that the higher total tin layer (5.6 g.m^{-2}) and the standard cure condition of the lacquer had a positive influence on the reduction in the problem. However, the presence of superficial scratches in the lacquer, the failure to control the product weight and the milder temperature in the sterilisation increased its occurrence. Using filling temperatures below $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ decreased the presence of black spots, did not influence the vacuum or resulted in a defect called Flipper, showing that for this product it is possible to reduce the filling temperature. Thus, to avoid sulphide black in canned food containing sulphur amino acids, it is necessary to ensure low tin layer porosity in metallic material, the correct specification and quality application of the lacquer, a minimum vacuum in the headspace and the use of HTST thermal treatment.

2.5 References

ALMONACID, S. BUSTAMENTE, J., SIMPSOM, R., URTUBIA, A., PINTO, M., TEIXEIRA, A. 2012. Commercially sterilized mussel meats (*Mytilus chilensis*): a study on process yield. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p. R127-R135, 2012.

ANJOS, V. D. A. 1991. Metallic packaging for meat and fish products thermal processed. In: EMBALAGENS para produtos cárneos. Brazil: 49-72.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS EXPORTADORAS DE CARNES. **Meat exports should reach US\$ 6 bi.** Available from: <http://www.abiec.com.br/news_view.asp?id={53371EC7-699F-4687-AA18-124C7D406C86}>. Accessed: 2012 February 17.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2010. **NBR 6665**: cold reduced steel Mill products – Uncoated sheets, electrolytic tinplate and electrolytic chromium/chromium oxide coated sheets – specification. Brazil: 23 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2009. **NBR 7407**: steel sheets – superficial Rockwell hardness. Brazil: 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2008. **NBR 8481**: tin coating determination by coulometric method (electrolytic) – test method. Brazil: 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2008. **NBR 15660-1**: steel sheets – organic coatings adhesion – Part 1: organic coatings tape test method. Brazil: 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 2008. **NBR NM ISO 6508-1**: metallic materials – Rockwell hardness test - Part 1: test method (scales A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T). Brazil: 27 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. 2010. **Official methods of analysis of AOAC International**. 18th. ed., 3rd. rev. Gaithersburg, USA.

ASTM INTERNATIONAL. 2008. **ASTM D 3359**: standard test method for measuring adhesion by tape test. Philadelphia: 7 p.

AUGUSTO, P. E. D.; SANTANA, F. F.; CRISTIANINI, M. 2010. Use of heat transfer mathematical modeling for evaluating the sterilization of corned beef. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, Brazil: p.179-187.

BRASIL. National Health Surveillance Agency. Resolution RDC nº 12, January, 2nd 2001. Approves the technical regulation on microbiological standards for food. Available from: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a47bab8047458b909541d53fbc4c6735/RDC_12_2001.pdf?MOD=AJPERES>. Accessed: 2012 July 26.

DANTAS, S. T.; ANJOS; V. D. A.; SEGANTINI, E.; GATTI, J. A. B. 1996. **Assesment of metallic packaging quality**: steel and aluminium. Brazil: 317 p.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B., SARON, E. S. 1999. The sulfide process. In: **Metallic packagings and their interaction with foods and beverages**. Brazil: 91–103.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. B.; SARON, E. S.; KIYATAKA, P. H. M.; DANTAS, F. B. H. 2011. Stability of canned peas in tinsplate cans with reduced layer. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 14, n. 3, p. 249-257, jul./set. 2011.

DANTAS, S. T.; DANTAS, F. B. H.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. Evaluation of the packaging characteristics and product processing conditions in the development of sulfur staining in cubeb meat cans. In: IUFoST WORLD CONGRESS OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, 16., 2012, Foz do Iguaçu. **Resumo...** Ontario, Canada: IUFoST/ALACCTA, 2012a. ISSN 2304-7992.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. B.; SARON, E. S.; KIYATAKA, P. H. M.; DANTAS, F. B. H. Stability of canned tomato sauce in tinsplate cans with reduced tin layer. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 110-117, abr./jun. 2012b.

FARIA, E. V.; DANTAS, S. T.; ANJOS, V. D. A. 1993. **Assesment of metallic packaging welded seams**. Brazil:54 p.

GRUENWEDEL, D. W.; PATNAIK, R. K. 1971. Release of hydrogen sulfide and methyl mercaptan from sulfur-containing amino acids. **J. Agr. Food Chem.**, Davis: 775-779.

JIMENEZ-COLMENERO, F.; CARBALLO, J.; COFRADES, S. 2001. Healthier meat and meat products: their role as functional foods. **Meat Science** 59, USA: p. 5-13.

KADIDLOVA, H.; CIPRISOVA, Z.; HOZA, I.; PAVEL, B. The effect of long-term storage on amino acid content of ready-to-eat entrées. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 5, p. 966-970, 2010.

KHAYAT, A. 1977. Hydrogen sulfide production by heating tuna meat. **Journal of Food Science**, v. 42, n. 3, p. 601–609, May 1977.

MARSAL, P. 1989. The can and its uses: sulphide staining in tinsplate cans. **The canmaker**, Surrey, v.2, p. 40-42, July, 1989.

MINITAB for Windows. Version 15.1.20.0. [S.I.]: Minitab Inc., 2007.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. 2003. Normative instruction nº 83, of november, 21st 2003. Approves technical regulations for identity and quality of corned beef and ground beef. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brazil: p. 29.

MOHAN, C. O.; RAVISHANKAR, C. N.; GOPAL, T. K. S.; BINDU, J. Thermal processing of prawn 'kuruma' in retortable pouches and aluminium cans. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 200-207, 2008.

MONTEZUMA, R. 2010. **Texture profile of canned corned beef under different thermal treatments and its relationship with the protein concentration of collagenous connective tissue and muscle**. Brazil: p 147.

NISHI, L. M. 2008. **Effect of storage temperature on the stability of beef (M. Gluteus medius) vacuum packaging**. Brazil: p 123.

PIGGOT, G. M.; DOLLAR, A. M. 1963. Iron sulfide blackening in canned protein foods: oxidation and reduction mechanisms in relation to sulfur and iron. **Food Technology**, Chicago, v. 17, n. 4, p. 481-484, April 1963.

TRIBST, A. A. L.; FARIA, J. A. F. 2010. Innovations on packaging systems for thermally processed foods. **B. CEPPA** 28. Brazil: p. 255-270.

ZENEON, O; PASCUET, N. S.; (Coord.). 2005. **Physicochemical methods for food analysis**. 4. ed. Brazil: p 1018.

Chapter 3: The use of Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared spectrometry on the evaluation of sulphide black in canned meat

This chapter is currently under review as:

Fiorella B. H. Dantas, Sílvia T. Dantas, Paula F. J. Bócoli, Ana Paula S. Bernardo, Marise A. R. Pollonio. The use of Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared spectrometry on the evaluation of sulphide black in canned meat.

Abstract

Sulphide black and sulphide staining are generic terms used to define the bleaching occurring inside the cans during food packaging. It occurs due to the reaction between sulfur products and some components of the package, such as tin or iron, forming sulphides of brown, black or purplish color.

This study aimed to evaluate sulphide black formation upon different process parameters variations by analyzing the composition of the black spots using the techniques of infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and microanalysis by X-ray dispersive energy (EDX). The characteristics of the steel can exposure through the porosity of the lacquer and the tin layer were also evaluated.

The results of SEM and EDX showed that there was exposure of metallic material and the region of the cans with a higher incidence of black spots was the curvature or radius of the lid in the countersink region and spectral microanalysis showed the presence of P and Cl in the stains, indicating a probable relationship of these elements with the sulphide black reaction. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectrometry (ATR-FTIR) affords a lot of structural information in order to evaluate the organic part of the different products. It shows that there are differences between regions with and without the presence of sulphide black associated to the carbonyl group bonds characterized by C = O and the center N. In addition, it was possible to conclude that the techniques are suitable tools in the sulphide black evaluation.

Keywords: sulphide black, corned beef, canned meat, metallic packaging, SEM/EDX, ATR-FTIR.

Avaliação da sulfuração negra por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Infravermelho operando com Transformada de Fourier

Resumo

A sulfuração é um termo genérico utilizado para definir os processos que ocorrem internamente nas latas durante o acondicionamento de produtos alimentícios promovendo alteração de cor. Resulta da reação dos produtos denominados sulfurosos com alguns componentes da embalagem, o estanho ou o ferro, formando sulfetos coloridos, em tonalidade marrom, arroxeadas ou negra.

O estudo teve por objetivo avaliar os parâmetros que promovem a sulfuração negra em carne bovina em conserva através da análise da composição das manchas utilizando-se as técnicas de espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX). Também foram avaliadas as características de exposição do aço da lata através da porosidade do verniz e da camada de estanho.

Os resultados mostraram que havia exposição do material metálico e que a região das latas com maior incidência das manchas foi a de curvatura ou raio da tampa. Além disso, verificaram-se diferenças entre as regiões com e sem a presença de mancha de sulfuração negra, associadas ao grupo carbonila que se caracterizam pelas ligações C=O e pelo N central.

Palavras-chave: sulfuração negra, *corned beef*, carne enlatada, lata, MEV/EDX, ATR-FTIR

3.1 Introduction

High-protein food such as canned food, poultry, fish and leafy vegetables may be a source for sulphide black. The free hydrogen sulphide released by the degradation of proteins, when in contact with the metal from the packages results in metal sulphides. The formation of tin sulphides (sulphide staining) produces the colors violet and brown, whereas iron sulphides (sulphide black) results in stains or black spots.

Brazil is one of the world's largest exporters of beef either fresh or processed. Corned beef is the processed product obtained exclusively with beef, which is cured, cooked, packaged, hermetically sealed, commercially sterilized and quickly cooled down. Beef, the major ingredient of corned beef, is one of the main products susceptible to the reaction, as it consists of about 3% of sulphurated amino-acids such as cysteine and methionine.

To investigate the occurrence of sulphide black, the packaging characteristics, the storage conditions and the manufacture process, as well as the kind and quality of the lacquer should be assessed. In this regard, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) has been an effective tool, especially concerning metal packaging (CHARBONNEAU, 2001; KONTOMINAS et al., 2006; POURNARAS et al., 2008). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) has been used for quantitative and qualitative measurements of edible oils and fats. This technique is based on the fact that different functional groups comprising the organic molecules absorb infrared radiation in the electromagnetic spectrum at certain wavelengths, dependent on the specific nature of the chemical bonds between atoms of a functional group (INNAWONG et al., 2004; MOROS et al., 2009; SOUZA, 2009). FTIR analysis is rapid, non-invasive, requires minimum sample pre-treatment, no specific consumables or reagents, and in conjunction with attenuated total reflectance (ATR) technology permits users to collect full spectra in a few seconds, allowing simultaneous assessment of numerous meat properties including authenticity,

adulteration, detection of central nervous system tissue and to detect bacterial spoilage (AMMOR et al., 2009; ELLIS et al., 2004).

This study aimed to evaluate sulphide black formation upon different process parameters variations (tin layer, cure of lacquer applied inside, presence or absence of superficial scratches in the lacquer, sterilization time and temperature and filling temperature) by analyzing the composition of the black spots using infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and microanalysis by X-ray dispersive energy (EDX) techniques.

3.2 Methodology

3.2.1 Materials

Product

The corned beef was produced by using frozen industrialized meat from slaughter-houses under the Brazil federal inspection, and by adding liquid fat (approximately 1%), salt (2%), sugar (1%) and nitrite solution (0.06%). The meat was previously cooked and then grounded in discs with holes of 4 mm diameter. The centesimal composition of the final product was $58.6 \pm 1.0\%$ of moisture, $22.5 \pm 0.4\%$ of protein, $15.2 \pm 0.9\%$ of lipids and pH range of 6.2 to 6.5.

The processing consisted of the following stages: cooking, mincing the raw material, formulation and homogenization, packaging, double seaming, thermal treatment and the final product packaging.

Cans

Trapezoidal welded tin cans with easy-open bottoms were used. The production consisted of two stages: preparation of tinplates by cutting coils, lacquering and curing and then the manufacturing of each can component (lid, body, and bottom), as well as double seaming. The variables established for the can lids were the following: 2.8 and 5.6 g.m^{-2} internal tin coating, lids with superficial scratches (about 20 μm depth and 40 mm length) and normal lids, as well as internal lacquer cure temperature: normal (200 °C) and supercured (220 °C). The internal face of the body and bottom were made of 2.8 g.m^{-2} tin layer and

the lacquer was epoxy-phenolic with aluminium (the same as lids), cured under normal conditions. Powder lacquer was applied as side stripe.

3.2.2 Methods

3.2.2.1 Characterization of Metal Exposure

The can porosity was determined by the electrochemical method (WACO Enamel Rater Test, Chicago, Illinois, USA) using sodium sulfate solution 2% and the iron evaluation value was carried out in a EG&G Model 273A potentiostat/galvanostat system, controlled by a EG&G 354 program (EG&G PARC, Princeton, New Jersey, USA), using three-electrode cell, as shown in Figure 3.1, according Tsurumaru et al. (1980). The method involves measurement of the anodic dissolution current of exposed iron in tinsplate cans, this amount is proportional to the current value and its location is detected as deposits of hydrated iron oxide on the iron exposure positions. A buffer of 0.2 M carbonate or bicarbonate at pH 10.0 with 0.005 M sodium chloride was used and a potential of 1.2 V was applied for 3 minutes. Twenty five cans of normal cured (10 - 2.8 and 15 - 5.6 g.m⁻²) and supercured (15 - 2.8 and 10 - 5.6 g.m⁻²) without scratches were evaluated for porosity test and twenty five cans of each sample were evaluated for IEV including scratches cans with a protection in this region.

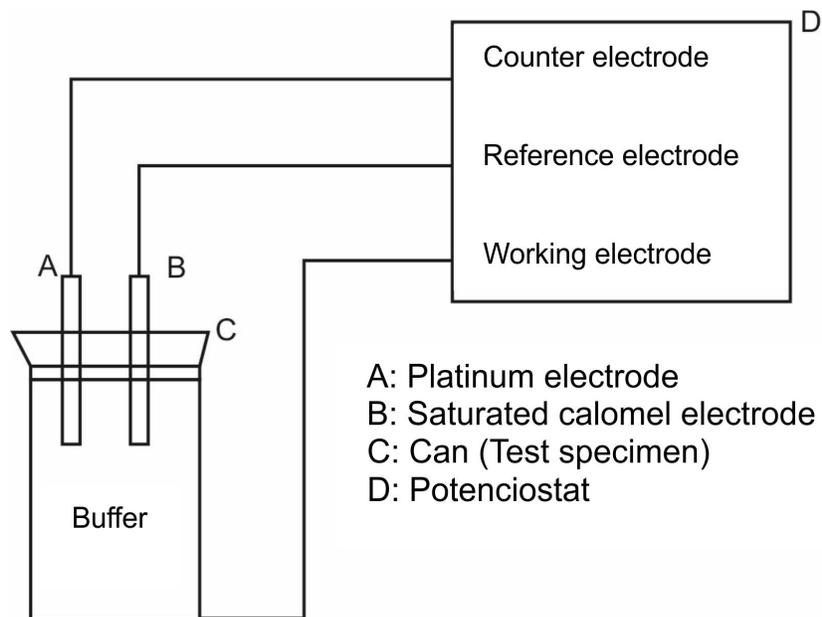


Figure 3.1. Cell system used for iron evaluation value (IEV).

3.2.2.2 SEM-EDX Analysis

Test pieces were cut out of the cans and small amount of the product were collected in the regions with and without spots. All the samples were mounted on aluminium stubs, followed by carbon coating using a SCD 050 sputter coater by Balzers. The product was dried in an oven at 100 °C before being coated. Either secondary or backscattered electron images were obtained with a Zeiss DSM 940A scanning electron microscope with analysis carried out using a Link Isis microanalysis system by Oxford instruments equipped with an Oxford detector to obtain X-ray spectra. X-ray microanalysis was performed at an acceleration voltage of 20 kV, specimen tilt 0°, working distance 25 mm and emission current 80 µA. Analysis was focused on the specific areas of interest with an appropriate zoom. Two pieces of each sample were analyzed with or without scratches.

3.2.2.3 Infrared Analysis

The product black stains on the fat and only the fat were evaluated by infrared spectroscopy in a Perkin Elmer Model FT-IR Spectrum 100, by direct transmission reading. Each ATR-FTIR spectrum was collected by using 16 scans/sample at 4 cm⁻¹ resolution. Before scanning each sample, the background spectrum was taken with an empty ATR crystal and stored in the computer. Each sample was replicated two times.

3.2.2.4 Statistical Analysis

The averages obtained in the porosity (lacquer and iron) results were compared by Tukey's test, considering 95% confidence level, through Statistica program, version 5.0 (1995).

3.3 Results and Discussion

3.3.1 Characterization of Metal Exposure

Table 3.1 shows the porosity of the samples identified as normal cure lacquer and supercured lacquer. Individuals results for each sample were following: 37.3 mA per can and 34.1 mA per can for 2.8 and 5.6 g.m⁻² normal cured

cans and 37.1 mA per can and 32.4 mA per can for 2.8 and 5.6 g.m⁻² supercured cans. Figure 3.2 shows the graph for the iron exposed value for each batch. Both determinations are directly related to the iron exposure and availability for sulphide black reaction, the object of this study.

Table 3.1. Results for porosity tests (mA per can)⁽¹⁾.

	Normal Cure Lacquer	Supercured Lacquer
Average	35.4a	35.2a
Standard deviation	19.9	21.6
Variance	3.5 – 86.5	19.3 – 118.5

(1) Results of 25 cans

a, b – means followed by the same letter in the same row do not differ significantly, at 95% confidence level by Tukey's test

According to the results, both batches of normal cure lacquer as supercured lacquer presented similar porosity results (with no significant difference between the results at 95% confidence level). However, it is observed that the coefficient of variation for the supercured-lacquered can is higher (61%) than the coefficient for normal cure lacquered can (56%). Probably, the higher porosity of supercured cans can be due to a higher discontinuity of the lacquer caused by reduced flexibility as compared to the normal cure lacquer. Dantas et al. (2011) found porosity in the internal lacquer in pea cans of 63.2 ± 5.3 mA per can, for the lacquer identified as oleoresinous and with suitable cure degree, and for aggressive products such as tomato sauce. Dantas et al. (2012) found internal porosity of 47.6 ± 13.9 mA per can for the lacquer identified as epoxy phenolic with appropriate cure degree. Considering the similarity of surface area, these results are reasonably equivalent to those found for the cans containing corned beef evaluated in this study.

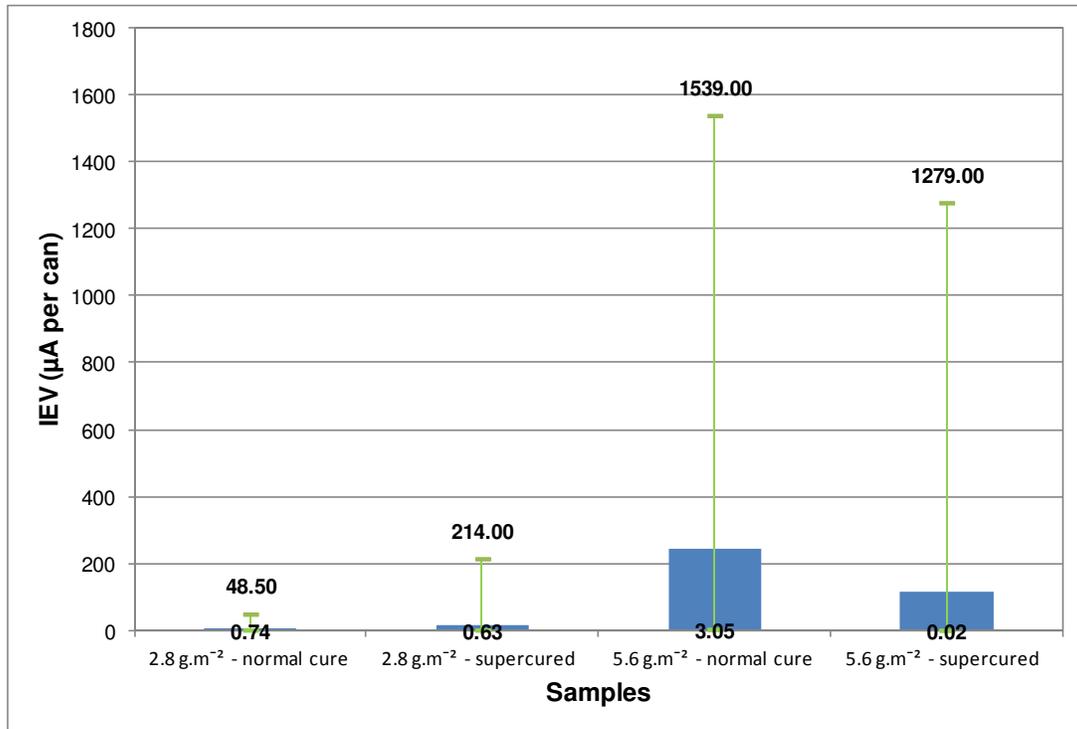


Figure 3.2. Mean results of the iron-exposed value (IEV) for the cans containing corned beef.

As shown in Figure 3.2, the batches produced with 2.8 g.m⁻² tin layer presented similar results, with average IEV values below 15 µA per can, with no statistical difference at 95% confidence level for these samples. Despite the mean values for the batches produced with 5.6 g.m⁻² tin layer normal and supercured lacquer were up to 14 times higher than the batches with 2.8 g.m⁻² tin layer, no statistical difference was observed, probably due to the high coefficient of variation (102% for normal cure and 193% for supercured). However, the mean results for the batches produced with 5.6 g.m⁻² tin layer and normal cured lacquer were statistically different from the other batches at 95% confidence level.

The cans produced with tin layers of 5.6 g.m⁻² exhibited more exposed base metal as compared to the other batches, unlike what was expected, since a higher layer provides a better covering. However, as the further development of lacquers occurred for smaller layers, there is, greater tin layers can lower lacquer adhesion to the metal substrate, which could explain the higher values found for the batches produced with tin layer of 5.6 g.m⁻². Overall, the IEV values of the present study

can be considered low, once Moreno Filho (2007) found values of 0.89 mA.cm^{-2} and 1.68 mA.cm^{-2} , and 0.62 mA.cm^{-2} and 1.62 mA.cm^{-2} for cylinders with and without expansion, respectively, when studying two tinfoil samples with the same thickness (T52 temper, box annealing and T59 temper, continuous annealing) used in the manufacture of expanded cans. This observation can be confirmed by the good performance of tin cans produced with 5.6 g.m^{-2} tin layer in assessing the effects of processing and packaging parameters on the occurrence of sulphide black (DANTAS et al., 2013).

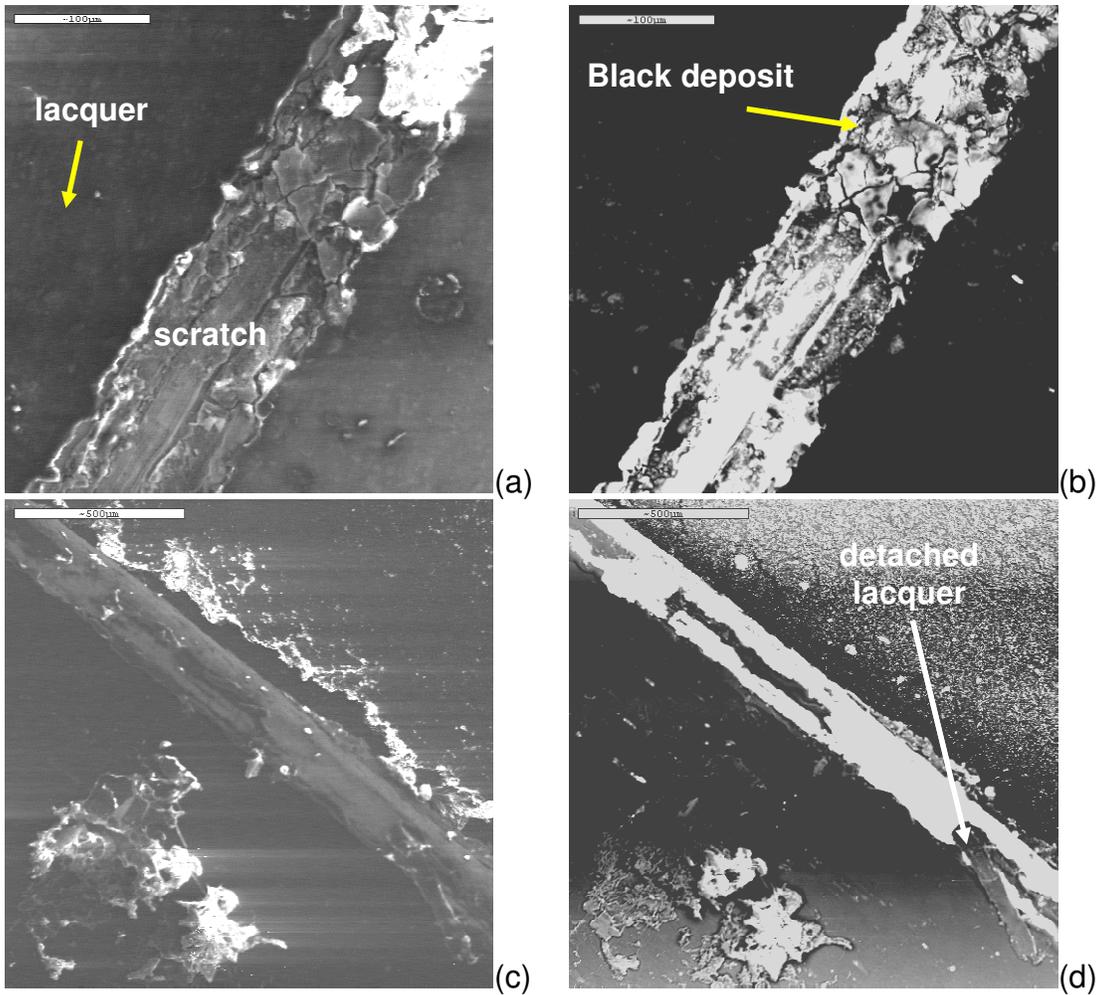
3.3.2 SEM-EDX Analysis

Figure 3.3 shows the photomicrographs obtained by SEM/EDX for the black stains on the lids of the corned beef cans. The presence of the black deposit was always associated with the metal exposure regardless of whether or not caused intentionally. Figures 3.3a and 3.3b show the lid scratches and the black spots, while Figures 3.3c and 3.3d show a continuous line of detached lacquer known as depth of the recess near the seaming region indicating a strong relationship between lacquer failures and the occurrence of sulphide black, the same as Charbonneau (2001) had reported in the evaluation of sulphide black in cans of minced clams. The line of detached lacquer observed in the Figures 3.3c and 3.3d was not caused intentionally showing influence of the packaging production or the double seaming operation in this failure. In Figures 3.3i and 3.3j was also possible to observe another lacquer failure in the same region but in the lid with 5.6 g.m^{-2} tin layer and supercured lacquer. Besides the relationship between lacquer failures and the occurrence of sulphide black, the presence of lacquer failures in the lids with both tin layer support the influence of the packaging operations.

Double seam is a necessary step for joining the ends (lid or bottom) to the body of the cans, but it involves intense deformation of both the metal as of the lacquer, which may not withstand, thus rupturing and exposing the metal. The metal exposure was also observed in the lids with 5.6 g.m^{-2} tin layer (Figures 3.3g and 3.3h), evidencing the effect of the lacquer adhesion failure due to the greater tin layer.

All photomicrographs presented metal exposure in the lids with black stains showing that its presence was always associated.

The images also showed the occurrence of corrosion (Figures 3.3a and 3.3b, 3.3e and 3.3f, 3.3g and 3.3h) and Fe exposure, making it available to react with the S from the product.



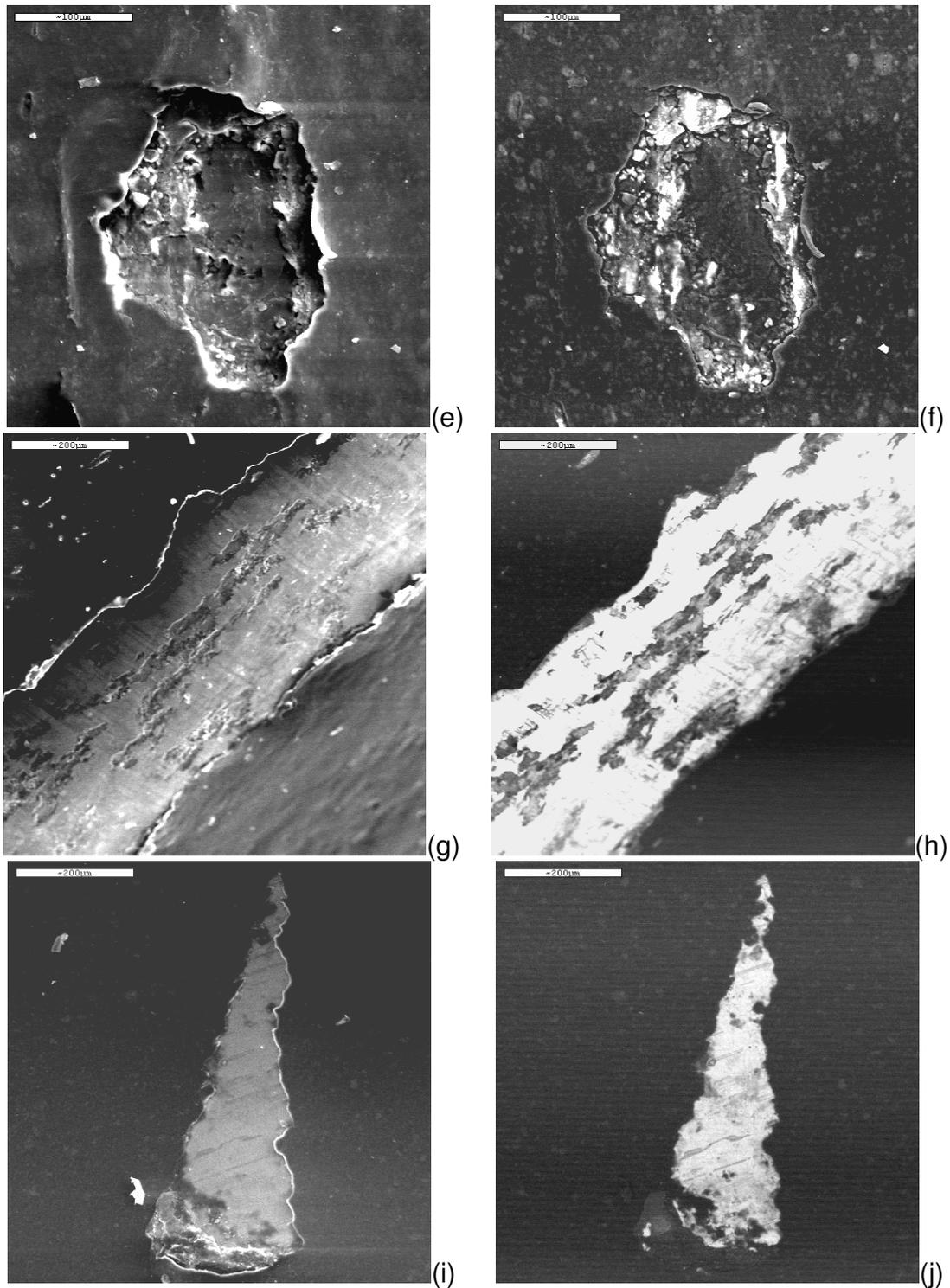


Figure 3.3. Photomicrographs of the test pieces showing the lids with black stains, obtained by SEM/EDX system: (a), (b), (c) and (d) lids with 2.8 g.m^{-2} tin layer and normal cure lacquer; (e) and (f) lids with 2.8 g.m^{-2} tin layer and supercured lacquer; (g) and (h) lids with 5.6 g.m^{-2} tin layer and normal cure lacquer; (i) and (j) lids with

5.6 g.m⁻² tin layer and supercured lacquer. The pictures (a), (c), (e), (g) and (i) were obtained by SE detector, and the pictures (b), (d), (f), (h) and (j) were obtained by BSE detector.

Hossain et al. (2010) observed the gel formation on walleye pollack surimi preheated at various temperatures and verified that the heating at 80 °C may cause further aggregation of the gel produced, predominantly owing to the formation of disulphide bridges and hydrophobic interactions at high temperatures. Bernal and Stanley (1986) verified that protein exudate covering the surface of the product was denatured during cooking, revealing a rather damaged fibrous structure underneath this exudates in a commercial restructured beef product using scanning electron microscopy. The photomicrographs of the stains showed only the minced meat with the fat and for similarity with the results obtained for Bernal and Stanley (1986), is possible to affirm that Figure 3.4a showed damaged fibrous structure apparent in product after cooking that is characteristic of the process. Figure 3.4b revealed the presence of cavities, probably caused by the air incorporated during the milling step confirming the presence of air inside the packaging through the occluded portion of the product.

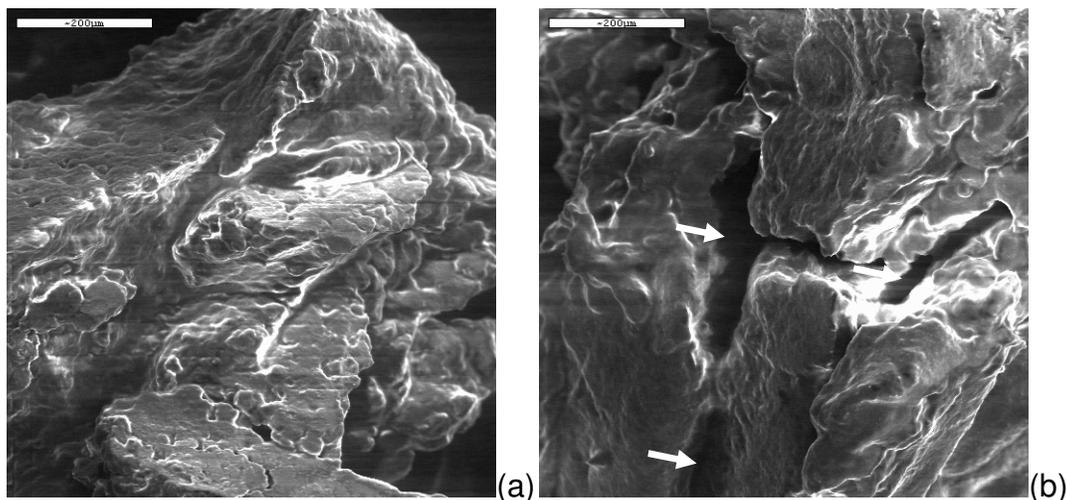


Figure 3.4. Photomicrographs of corned beef with black stains obtained by SEM/EDX obtained by SE detector.

Table 3.2 shows the chemical elements found on both the surface of the can lids of corned beef with sulphide black and the product. The elements without number have been observed in 100% of the spectra. Values in parentheses correspond to the occurrence of each element, in relative percentage.

Elements present in the sample with relative percentage exceeding 10% were defined as major; the other elements are those with relative percentage below 10%.

According to the results in Table 3.2, the spectra of the product have indicated chloride (Cl) as a major element, and sodium (Na), magnesium (Mg), phosphorus (P), sulfur (S), potassium (K), calcium (Ca) and iron (Fe) as the other elements. The presence of the elements Na, Mg, Cl, Ca and P is related to the product composition (corned beef), while the presence of Fe in most of the spectra is due to both the metallic (tinplate) package and the iron coming from the product. With respect to the element S, besides derived from the sulfur-containing amino acids of the product, it comprises the sulphide black found in the lids under study. Williams (2007) determined the nutritional composition of beef in Australia and found that these chemical elements are present in that meat even at concentrations below 1%. Elements such as Na, Cl and K also constitute the ingredients added in the dry blend, such as salt or curing agents.

Kontominas et al. (2006) evaluated lacquered cans containing fish products, and found the presence of Al, Sn, Ti and Fe, and the presence of the element Ti was attributed exclusively to the lacquer. It is likely that Ti found in the lacquered cans may be from the tool material used for food packaging, whose base is Ti. The Ti coating is also used in the production of seaming rollers, which could contribute to its presence in the can lids evaluated. Assuming the hypothetical presence of Ti in the tool, it can be stated that the tool causes some kind of flaw in the lacquer that may lead to iron exposure; therefore, its use should be evaluated.

Most of the spectra exhibited P and Cl, indicating a probable relationship of these elements with the sulphide black reaction. Charbonneau (2001) found that despite the black spot can occur without the presence of S, it occurs in the presence of Fe and P, but the study by Kontominas et al. (2006) found S in fish

cans. Charbonneau (2001) concluded that the stain was composed of Fe_3PO_4 while Kontominas et al. (2006) reported it was FeS . Pournaras et al. (2008) found that the stains on tinfoil cans containing octopus in brine presented Sn, Zn, S, Fe and Si and reported that, despite the presence of Fe, it was tin sulphide, while Zn came from the lacquer and Si from the metal sheet.

In addition, despite Sn was not found in the lids with 2.8 g.m^{-2} tin layer in concentrations above 1%, it was found in the lids with 5.6 g.m^{-2} tin layer, evidencing that the coating thickness had an influence on the Fe exposure.

Figure 3.5 shows the spectral microanalysis of the stains from the product and from the surface of the can lids of corned beef.

Table 3.2. Chemical elements found in both the internal surface of the can lids containing corned beef with sulphide black and the product⁽¹⁾.

Region	Major elements	Other elements
Stain - Product	Cl	Na (93%), Mg (13%), P, S, K, Ca (27%), Fe (53%)
Stain - lid scratch 2.8 g.m ⁻²⁽²⁾	S	P, Sn, Fe, Si (20%), Cl (40%), Mg (40%), Na (20%), Ca (80%)
Stain - lid 2.8 g.m ⁻²	Cl, Fe	Na (50%), S (75%), K (75%), Al (25%), Ca (25%), Si (25%), Ti (25%)
Stain - lid 2.8 g.m ⁻² (other can)	Fe	P, S (88%), Cl (88%), Sn (38%)
Stain - lid double seam 2.8 g.m ⁻²	Ti	S, Ca, Fe, Zn, Al (75%)
Stain - lid 5.6 g.m ⁻²	Sn	Fe, S (82%), Cl (45%), Ca (36%), Si (18%)
Stain – lid scratch 5.6 g.m ⁻² (other can)	Fe	S, Sn, P (33%), Cl (33%)
Lacquer	Al	Sn, Fe

(1) Results of two pieces of each sample

(2) Intentionally scratched can

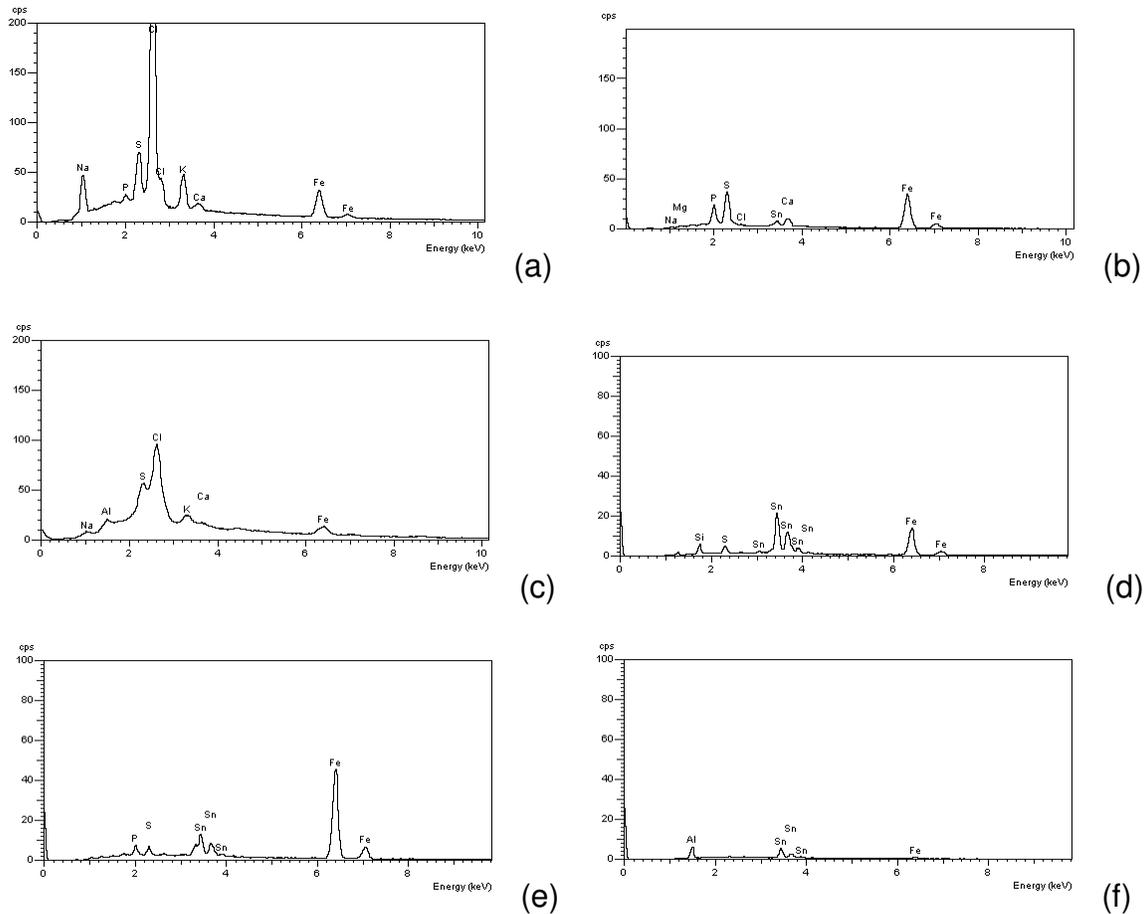


Figure 3.5. Spectral microanalysis of the stains collected from both the product and the surface of the can lids of corned beef: (a) stain collected from the product; (b) stain in the intentionally scratched lid with 2.8 g.m⁻² tin layer; (c) stain in lid with 2.8 g.m⁻² tin layer; (d) stain in lid with 5.6 g.m⁻² tin layer; (e) stain in intentionally scratched lid sample with 5.6 g.m⁻² tin layer and (f) lacquer.

Except for the intentionally scratched cans, the region with higher incidence of stains is the curvature or cover radius (Figure 3.6). This result demonstrates that the seam area, where there is greater mechanical stress lacquer, should receive more attention during the steps of lacquer specification, application to the metal substrate, and closing. The results found for iron exposed value evidenced the influence of the tin layer on the metal exposure, but the seam tightness can also damage the lacquer especially when high temperatures of curing reduce the flexibility and the lacquer becomes crumbly. Birkeland et al. (2005) found that

increasing seaming-roller pressure caused a significantly decrease in the double seam thickness, greater compression of the material (tin plate and lacquer) and consequently a greater mechanical stress of the lacquer in the weld seam region. Figure 3.7 shows pictures illustrating the sulphide black stains and metal exposure evidenced by the application of copper sulfate.

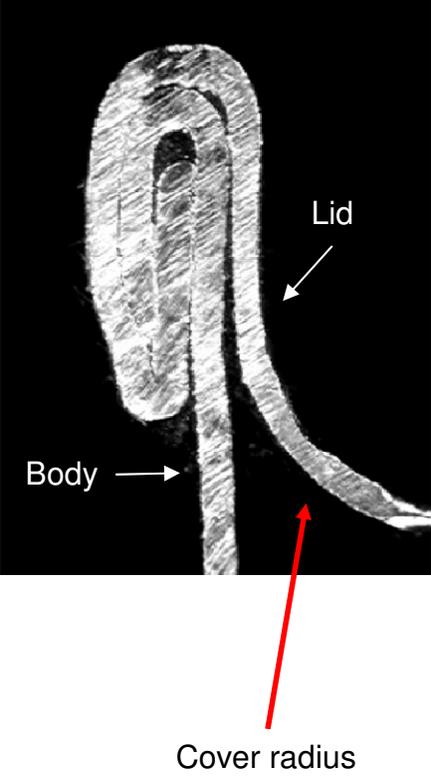


Figure 3.6. Cross section view of the double seam obtained by WACO VSM II system for the can lid of corned beef.



Figure 3.7. Photographs illustrating the sulphide black in the seaming position (a) and (b) and metal exposure evidenced by the application of copper sulfate (c).

3.3.3 Infrared Analysis

The spectra obtained from FTIR-ATR showed strong C-H absorption between 3000 and 2850 cm^{-1} . Oils also have strong bands at 1749, 1464 and 1165 cm^{-1} that correspond to C=O (ester) stretching, C-H bending (scissoring), and C-O, CH_2 stretching, bending, respectively (INNAWONG et al., 2004). For the fat samples, these compounds corresponded to the bands at 1740, 1464, and 1172 cm^{-1} , respectively. Papadopoulou et al. (2011) evaluated pork samples and reported the occurrence of a major peak at 1640 cm^{-1} , which was related to the moisture content (O-H) and contribution of amide I bands of the proteins. A second peak was observed at 1550 cm^{-1} due to absorption of amide II (C-N stretch), followed by a peak at 1745 cm^{-1} corresponding to fat (C=O ester carbonyl).

The differences between the spectra of the stains observed on fat and fat only (without stains) are mainly found between 1500 and 1700 cm^{-1} , whose structural units may be classified as belonging to the carbonyl group, possibly ketones and tertiary amines.

The ketones are characterized by C = O bonds, while amines have a central N. Thus, it can be stated that compounds from degraded proteins may be present in the black spot, as well as compounds resulting from the degradation of sodium nitrite added to corned beef, evidencing a reaction between the amino acids coming from meat and Fe from the cans. The presence of C was expected due to the interface between the fat and stain, as well as the presence of O, since the product is characterized by low vacuum packaging and low free-space and the consequent presence of air inside the package. The presence of oxygen should not be desired and controlled using free-space and vacuum since the oxygen depolarizes, accelerating the corrosion process, and consequently, the sulphide black reaction. The lower the oxygen concentration in the storage atmosphere, the lower the peroxidation rate in meat (FERIOLI, DUTTA and CABONI, 2010). The authors also verified that during a short period of storage, aerobic packaging (packaging with gas concentration equivalent to the atmospheric air) did not appear to be a critical factor in the development of lipid oxidation in beef, but in the

case of metallic packaging there is an additional point that is the acceleration of the corrosion process.

Spectra obtained by ATR-FTIR representing both the stains on fat and the spectra of the fat only (without stains), with the differences highlighted are presented Figure 3.8.

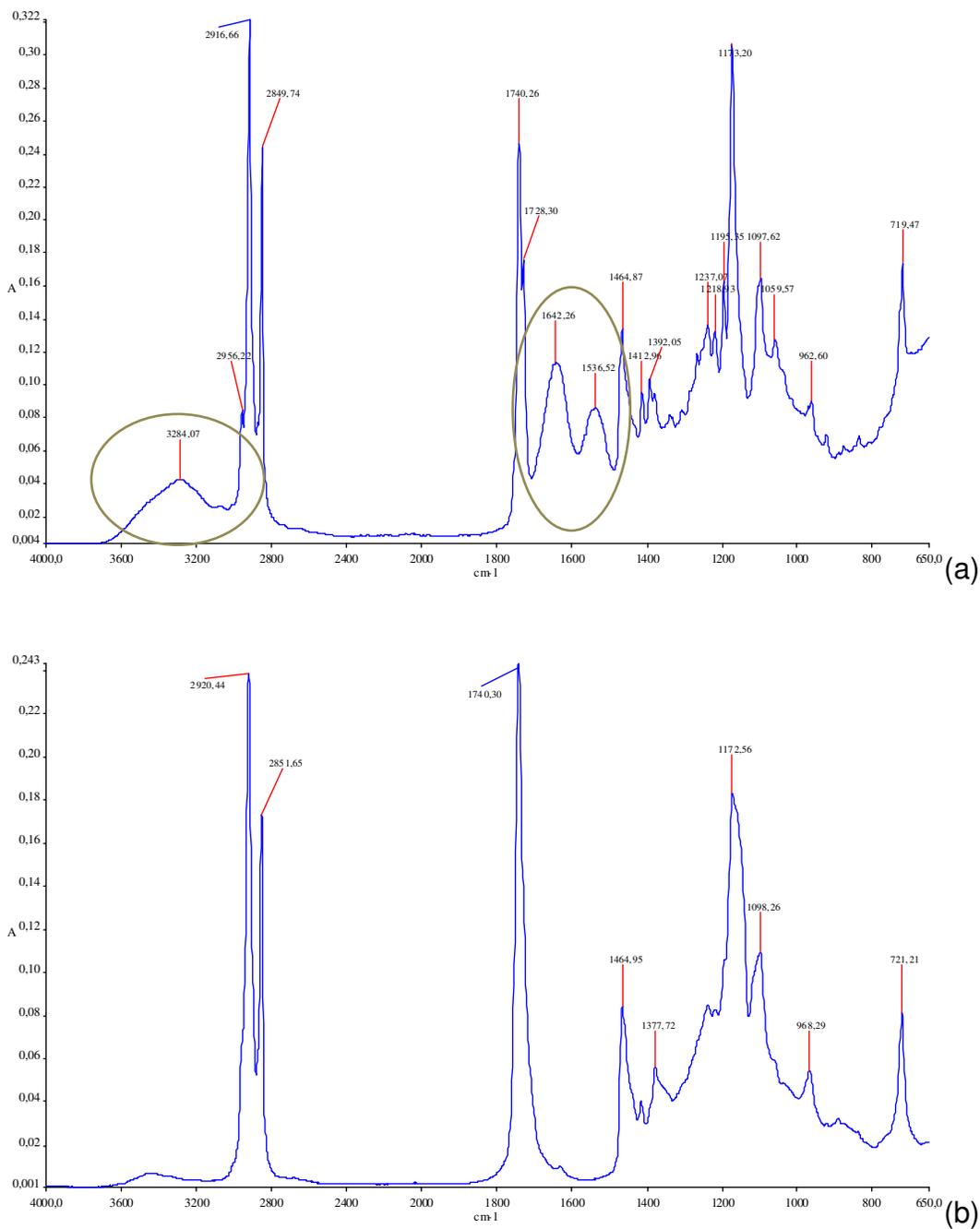


Figure 3.8. Spectra obtained by ATR-FTIR representing both the stains on the fat (a) and fat only (b).

3.4 Conclusion

Cans produced with lids with 5.6 g.m⁻² tin layer presented higher metal exposure values, even so the results of the present study can be considered low and with high coefficient of variation. Furthermore, the present study has shown that the black stain was always associated with the metal exposure, since most of the cans exhibited stains along the double seam. Because there were no cans with the lacquer completely intact, there was no evidence of S²⁻ ion permeation through the lacquer. The black stains were comprised of amino acids and other components coming from the product, including C and O, showing the effect of the product and packaging process in the occurrence of sulphide black. In addition, it was possible to conclude that the techniques are suitable tools in the sulphide black evaluation.

3.5 References

Bernal, VM and Stanley, DW. Examination of a commercial restructured beef product using scanning electron microscopy. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.***19**: 137 – 139 (1986).

Birkeland, S; Bergslien, H; Strand, A and Sivertsvik, M. Effects of seaming conditions on external and internal double seam characteristics in round metal cans. *Packag. Technol. Sci.***18**: 279 – 283 (2005).

Charbonneau, JE. Investigation of corrosion and container integrity in metal food containers using scanning electron microscopy-x-ray microanalysis. *Scanning.* **23**: 198 – 203 (2001).

Dantas, FBH; Dantas, ST; Moitinho, D; Albers, CCM; Pollonio, MAR. The effects of processing and packaging parameters on the occurrence of sulphide black in canned meat. *Int. J. Food Sci. Tech.* (2013). DOI: 10.1111/ijfs.12466.

Dantas, ST. The sulphide process, in *Metallic packagings and their interaction with foods and beverages*, ed. by Dantas, ST; Gatti, JAB and Saron, ES, Brazil, pp. 91 – 103 (1999).

Dantas, ST; Gatti, JB; Saron, ES; Kiyataka, PHM and Dantas, FBH. Stability of canned peas in tinplate cans with reduced layer. *Braz. J. Food Technol.* **14**: 249 – 257 (2011).

Dantas, ST; Gatti, JB; Saron, ES; Kiyataka, PHM and DANTAS, FBH. Stability of canned tomato sauce in tinplate cans with reduced tin layer. *Braz. J. Food Technol.* **15**: 110 – 117 (2012).

Ellis, DI; Broadhurst, D; Goodacre, R. Rapid and quantitative detection of the microbial spoilage of beef by Fourier transform infrared spectroscopy and machine learning. *Anal. Chim. Acta.* **514**: 193 – 201 (2004).

Feroli, F; Dutta, PC and Caboni, MF. Cholesterol and lipid oxidation in raw and pan-fried minced beef stored under aerobic packaging. *J Sci Food Agric.* **90**: 1050 – 1055 (2010).

Hossain, MI; Morioka, K; Shikha, FH and Itoh, Y. Effect of preheating temperature on the microstructure of walleye Pollack surimi gels under the inhibition of the polymerization and degradation of myosin heavy chain. *J Sci Food Agric.* **91**: 247 – 252 (2010).

Innawon, B; Mallikarjuna, P; Irudayaraj, J and Marcy, JE. The determination of frying oil quality using Fourier transform infrared attenuated total reflectance. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* **37**: 23 – 29 (2004).

Kontominas, MG et al. Investigation of fish product–metal container interaction using scanning electron microscopy–X-ray microanalysis. *Food Chem.* **98**: 225 – 230 (2006).

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2003). Normative instruction nº 83, of november, 21st 2003. Approves technical regulations for identity and quality of corned beef and ground beef. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil.* 29.

Moreno Filho, V. Metal Packaging: evaluation of tinplates used to make cans through the stretching process. Instituto Mauá de Tecnologia. (2007).

Moros, J; Meike Roth, M; Garrigues, S and La Guardia, M. Preliminary studies about thermal degradation of edible oils through attenuated total reflectance mid-infrared spectrometry. *Food Chem.* **114**: 1529 – 1536 (2009).

Papadopoulou, O et al. Contribution of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy data on the quantitative determination of minced pork meat spoilage. *Food Res. Int.* **44**: 3264 – 3271 (2011).

Pournaras, AV; Prodomidis, MI and Katsoulidis, AP et al. Evaluation of lacquered tinplated cans containing octopus in brine by employing X-ray microanalysis and electrochemical impedance spectroscopy. *J. Food Eng.* **86**: 460 – 464 (2008).

Safar, M; Bertrand, D; Roberta, P; Devaux, MF and Genot, C. Characterization of edible oils, butters and margarines by fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance. *JAOCs.* **71**: 371 – 377 (1994).

Saron, ES and Gatti, JAB. Metallic materials used in packaging production for food and beverage, in *Metallic packagings and their interaction with foods and beverages*, ed. by Dantas, ST; Gatti, JAB and Saron, ES, Brazil, pp. 3 – 31 (1999).

Souza, Raquel M. ATR: advancing infrared spectroscopy analysis of plastic materials. *Informativo CETEA*. 21. (2009).

STATISTICA (data analysis software system). version 5 StatSoft. Inc.,Tulsa, Oklahoma (USA).

TSURUMARU, M; NUNOKAWA, A; SUZUKI, Y. Evaluation of iron exposure on tinplate and in tinplate cans, in *International tinplate conference 2*, London, **Proceedings...** Middlesex: International Tin Research Institute, p. 348 – 359 (1980).

WILLIAMS, P. Nutritional composition of red meat. *Nutrition & Dieletics*. **64**: S113 – S119. (2007).

Capítulo 4: Adição de zinco ao verniz da lata e ao produto cárneo em conserva e seus impactos na sulfuração negra

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de zinco em produto cárneo em conserva e no verniz aplicado internamente na embalagem para verificar seu impacto na reação de sulfuração negra.

Tampas com revestimento interno de estanho de $2,8 \text{ g.m}^{-2}$ com verniz epóxi fenólico com alumínio (EPA) e epóxi fenólico com alumínio mais 6% de zinco (EPA+Zn) foram utilizadas no presente estudo. A avaliação da resistência à sulfuração foi realizada com a adição de 10 mg.kg^{-1} e 50 mg.kg^{-1} de zinco na solução de L-cisteína 0,3%. Os tratamentos térmicos empregados foram $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 65 minutos, $121 \text{ }^\circ\text{C}$ por 80 minutos e $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 minutos em autoclave. A porosidade do verniz interno foi determinada através do método químico. Carne bovina em conserva foi acondicionada nas latas com verniz adicionado de zinco e processada a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 65 minutos nas latas em posições normal e invertida para verificar se a mudança da posição na autoclave poderia influenciar a formação e o depósito das manchas negras. As latas e os blocos de produto foram avaliados quanto à presença de manchas de sulfuração negra.

Os resultados mostraram que as duas variáveis, tempo e temperatura de processamento, são significativas. O gráfico de contorno mostrou que a combinação $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 65 minutos e 10 mg.kg^{-1} de zinco apresentou a menor incidência de manchas nas tampas. Na avaliação das latas acondicionadas com produto, considerando todas as unidades, 42% das latas apresentaram manchas. Todas as latas processadas na posição invertida apresentaram manchas. Latas produzidas com verniz EPA+Zn apresentaram excelente desempenho na posição normal de processamento, sendo que 73% das unidades avaliadas não apresentaram manchas.

A adição de 10 mg.kg^{-1} e 50 mg.kg^{-1} de zinco na solução simulante de L-cisteína 0,3% reduziu a incidência de manchas de sulfuração. A melhor condição foi observada com tratamento térmico $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 65 minutos e 10 mg.kg^{-1} de zinco. A adição de zinco ao verniz preveniu a reação de sulfuração nas latas processadas na posição normal, mesmo em área conhecida com ferro exposto. Sendo assim, os resultados obtidos indicam que a utilização de verniz

interno epóxi fenólico com alumínio mais 6% de zinco é uma opção na prevenção da reação de sulfuração negra em carne bovina em conserva.

Palavras-chave: sulfuração negra, *corned beef*, carne enlatada, lata, verniz, zinco

Abstract

The aim of this study was to evaluate the influence of the addition of zinc in canned meat product and in the internal lacquer of the package to verify this impact on the reaction.

Lids with internal face containing 2.8 g.m^{-2} tin layer with internal lacquer epoxy phenolic with aluminium (EPA) and with lacquer epoxy phenolic with aluminium and 6% of zinc (EPA+Zn) were evaluated. The evaluation of sulphide resistance was performed with addition of 10 mg.kg^{-1} and 50 mg.kg^{-1} of zinc to the solution of L-cysteine 0.3%. The thermal treatments were $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per 65 minutes, $121 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per 80 minutes and $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per 120 minutes. The porosity of the internal coating was determined using the chemical method. Corned beef was packed in cans with zinc in the lacquer and processed at $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per 65 minutes in the normal and inverted position in order to verify that the change of position in the retort could influence the formation and deposition of black spots. Cans and products were visually inspected for sulphide black presence.

Treatment performed at $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per 65 min, even though more severe in relation to the employed temperature, had a lower incidence of spots. The results showed that the two variables (process time and temperature) are significant. The contour plot showed that the heat treatment 125°C per 65 min with zinc concentration of 10 mg.kg^{-1} presented the lowest incidence of spots in the lids. Considering all the cans, 42% presented no black spots. All the cans processed in inverted position presented the spots. Cans produced with lacquer EPA+Zn showed excellent performance in the normal position, with 73% without the presence of spots.

The addition of zinc in the simulant solution in concentrations of 10 mg.kg^{-1} and 50 mg.kg^{-1} reduced sulphide black. The best situation was observed in the $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per 65 min heat treatment combined with zinc concentration of 10 mg.kg^{-1} . On the other hand, zinc added to the varnish prevented the sulphide black reaction when the cans were processed in the normal position, even in the exposed iron

area. Thus, the results indicated the use of lacquer EPA+Zn as an option in the corned beef sulphide black prevention.

Keywords: sulphide black, corned beef, canned meat, metallic packaging, lacquer, zinc.

4.1 Introdução

Sulfuração é um termo genérico utilizado para definir as reações que ocorrem internamente nas latas de aço com o enxofre presente nos produtos alimentícios, que, em geral, promovem alteração de cor. Resulta da reação de produtos sulfurosos provenientes dos alimentos com alguns componentes da embalagem, o estanho ou o ferro, formando sulfetos coloridos, em tonalidade marrom, arroxeadas ou negras (DANTAS, 1999) resultando em problemas de qualidade, embora não haja risco à saúde.

As manchas escuras da sulfuração negra aparecem primeiramente em locais onde há evidência de quebra do verniz (THOMPSON e WATERS, 1960), que são pontos mais susceptíveis, pois neles há menor resistência da camada de passivação e do material metálico (BOON, 1975).

A influência do material metálico na sulfuração negra depende da qualidade superficial em termos de exposição do aço base na embalagem. É, portanto, naturalmente influenciada pela camada de estanho da folha de flandres devido à característica do estanho em ser mais anódico que o ferro e assim mais solúvel, preservando-o (PIGOTT e STANSBY, 1955). Quanto maior a camada de estanho, menor a ocorrência de sulfuração negra, haja visto que maiores revestimentos proporcionam melhor recobrimento do aço base. Entretanto, a aderência da camada de verniz é superior em folhas com menor revestimento de estanho.

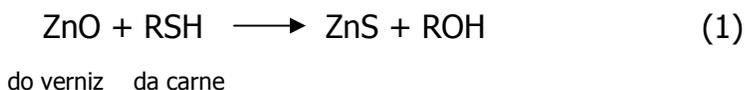
Uma boa aderência do verniz à superfície é necessária a fim de garantir sua continuidade. Kontominas et al.(2006) avaliaram latas de duas peças cilíndricas em folha de flandres com verniz interno epóxi fenólico e amino contendo atum em óleo de soja. Os autores verificaram que a falta de adesão do verniz pode originar defeitos locais como poros ou rupturas provocando a exposição do estanho ou do ferro.

Dantas et al. (2012) avaliaram carne em cubos acondicionado em latas de 2 kg e verificaram maior incidência de manchas de sulfuração negra nos frisos de expansão da tampa, assim como na curvatura correspondente ao dobramento da tampa na região de recravação. Observaram diferenças também em relação aos vernizes utilizados, o verniz epóxi fenólico adicionado de pasta de alumínio

apresentou menor incidência das manchas quando comparado ao verniz epóxi fenólico.

Existem três tipos de vernizes especiais para aumentar a resistência das embalagens metálicas à sulfuração pelo estanho: os vernizes com reticulação densa, que conferem barreira ao enxofre, como por exemplo, o fenólico e o epóxi fenólico; os vernizes pigmentados com alumínio ou com dióxido de titânio, que mascaram (e também reduzem) a reação e os vernizes ativos, contendo óxido ou carbonato de zinco, que reagem com o S^{2-} formando sulfeto de zinco, de coloração branca ou incolor, um produto inócuo e não facilmente visível (ROCQUET e AUBRUN, 1970; DANTAS, 1999; COLES, Mc DOWELL e KIRWAN, 2003).

O zinco está presente em sistemas biológicos sob a forma de cátion bivalente Zn^{2+} . Ele não altera sua valência sob a maioria das condições e não participa diretamente das reações de oxidorredução. Na maioria dos sistemas biológicos está ligado a proteínas, uma vez que faz ligações fortes com grupos sulfidrílicos (-SH) e grupos amina (Equação 1) (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010).



Zinco não é considerado tóxico ou perigoso, além de ser um elemento essencial para os seres humanos, animais e plantas (BUXBAUM e PFAFF, 2005).

Segundo Morgan (1985) o zinco pode ser adicionado ao verniz na forma de óxido de zinco ou carbonato de zinco e apresenta bom desempenho frente ao problema de sulfuração quando aplicado em latas para vegetais, nas quais a quantidade de enxofre liberada é pequena quando comparada à quantidade liberada nas latas de produto cárneo.

A sistemática da ação combinada do alumínio (Al) e do zinco (Zn) na superfície do verniz impedindo a chegada dos íons SH^- ou S^{2-} ocorre inicialmente com a barreira imposta pela presença do Al particulado e posteriormente pela

ligação do Zn com os íons de S e encontra-se representada na Figura 4.1. Na ocorrência de áreas de ferro exposto a eficiência do verniz dependerá de outros fatores como a presença de oxigênio, mobilidade do meio, potencial eletroquímico etc.

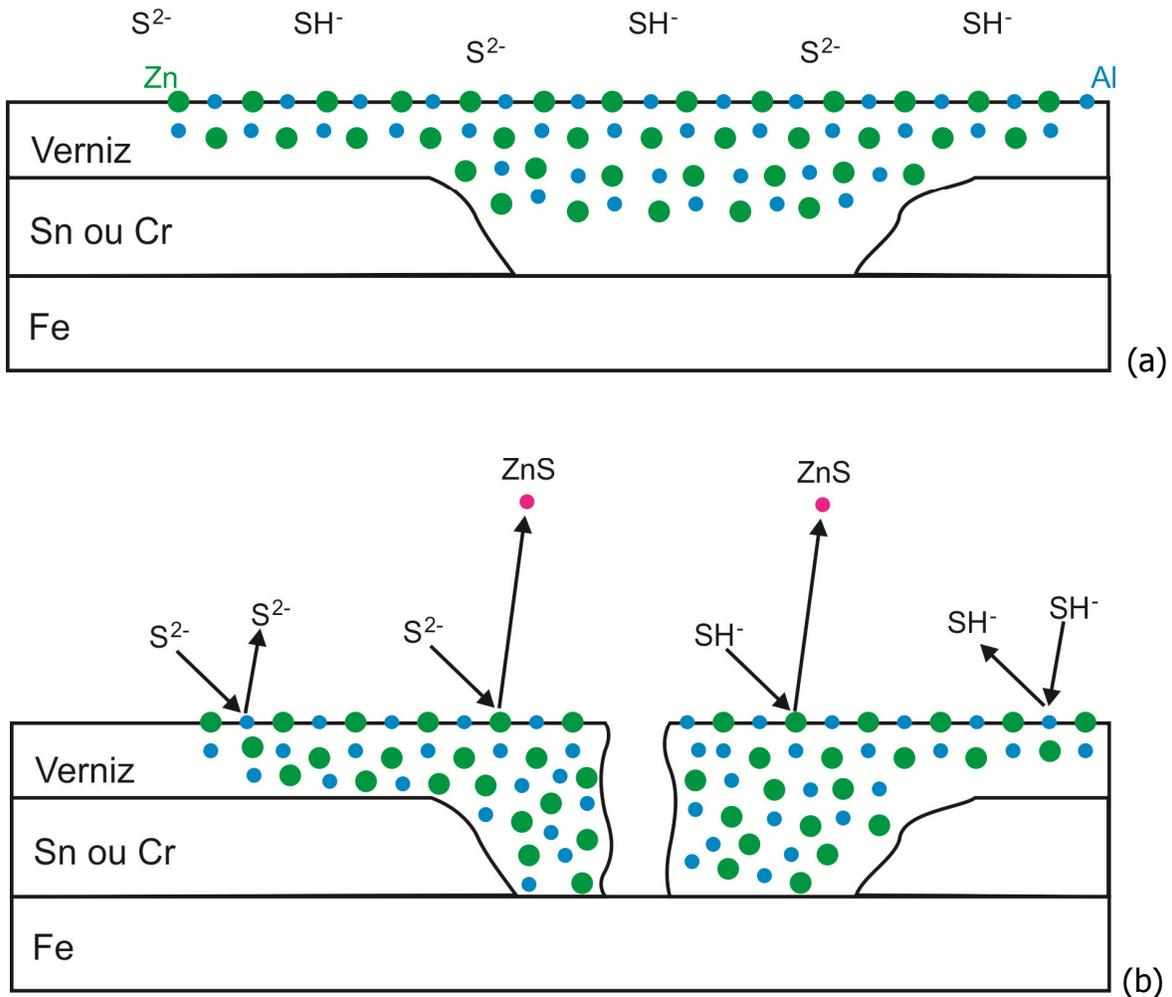


Figura 4.1. Ilustração esquemática da ação combinada do alumínio (Al) e do zinco (Zn) na superfície do verniz: (a) sem porosidade do verniz e do revestimento metálico, (b) poro no verniz e no revestimento metálico e reação preferencial com o zinco.

Embora o envernizamento geralmente resista às deformações mecânicas decorrentes das operações de dobramento, formação de frisos e de pescoço, estas regiões são mais susceptíveis à ocorrência de sulfuração, devido às tensões resultantes e a possíveis reduções localizadas de espessura do verniz, conforme a

intensidade do processo ou a possíveis danificações, de acordo com a condição de manutenção do ferramental utilizado.

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de zinco no verniz aplicado internamente na embalagem e em solução simulante de aminoácidos sulfurados na prevenção da reação de sulfuração.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Embalagem (tampas e latas)

Foram utilizadas tampas com camada de estanho da face interna equivalente a $2,8 \text{ g.m}^{-2}$ com verniz epóxi fenólico alumínio para a avaliação realizada com solução simulante, sendo que para cada experimento foi incluída uma unidade de tampa com risco provocado intencionalmente. O risco foi realizado de forma padronizada com $20 \text{ }\mu\text{m}$ de profundidade e 40 mm de comprimento. Para isso foi utilizada uma lamina de estilete embutida a frio em resina epóxi fixada numa ferramenta do tipo martelo com massa de 1 kg. Para a avaliação do desempenho do verniz com adição de zinco foram utilizadas latas troncopiramidais de três peças agrafadas com abertura por chave, sendo que corpo, tampa e fundo apresentavam camada de estanho da face interna equivalente a $2,8 \text{ g.m}^{-2}$ com verniz epóxi fenólico alumínio e verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco.

4.2.2 Produto

O produto cárneo em conserva (*corned beef*) foi produzido a partir de carne industrial congelada procedente de frigoríficos sob Inspeção Federal. O produto foi formulado conforme apresentado na Tabela 4.1, a partir de uma formulação industrial típica de um produto de carne bovina processado acondicionado em latas de aço. A carne foi previamente cozida e em seguida moída em discos com furos de 4 mm de diâmetro.

Tabela 4.1 Formulação da carne bovina em conserva utilizada no estudo.

Ingredientes	Quantidade (kg)
Carne industrial B ⁽¹⁾	288,12
Gordura líquida ⁽²⁾	3,0
Sal	5,4
Açúcar	3,3
Nitrito	0,18
Total	300,0

(1) Carne de cabeça, bochecha, nuca, queixo, ponta do tendão e outras

(2) Gordura líquida bovina decantada nos tanques de extrato

O processamento consistiu nas seguintes etapas: cozimento, moagem da matéria-prima, formulação e homogeneização de ingredientes, acondicionamento, recravação, tratamento térmico e embalagem do produto final.

4.2.3 Avaliação preliminar da adição de zinco em produto cárneo em conserva por meio de solução simulante

A avaliação da resistência à sulfuração foi realizada segundo a metodologia descrita por Britton (1975), empregando-se solução de L-Cisteína 0,3%. As tampas foram previamente perfuradas em região próxima à borda e fixadas numa vareta de vidro com anéis separadores do mesmo material. O conjunto foi inserido no recipiente de vidro hermético e submetido às condições de ensaio. Para delineamento do experimento foi utilizado o planejamento fatorial completo 2³ em triplicata mais os pontos centrais. Os valores reais correspondentes a estes níveis encontram-se na Tabela 4.2 e do delineamento experimental na Tabela 4.3.

Os tratamentos térmicos utilizados foram 125 °C por 65 minutos, 121 °C por 80 minutos e o recomendado por Britton (1975) 110 °C por 120 minutos. Para isso, utilizou-se autoclave vertical de laboratório marca Phoenix, modelo AV-75 Plus. As concentrações de zinco utilizadas equivaleram a 10 mg.kg⁻¹ e 50 mg.kg⁻¹, uma vez que o Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 estabelece os limites máximos de zinco em alimentos variando entre 5 mg.kg⁻¹ e 50 mg.kg⁻¹, dependendo do alimento (BRASIL, 1965).

Tabela 4.2 Variáveis e níveis de variação do experimento.

Variáveis independentes	Níveis de variação		
	-1	0	1
Zinco (mg.kg ⁻¹)	10	0	50
Temperatura/tempo (°C/min)	121/80	110/120	125/65

Tabela 4.3 Delineamento experimental central composto rotacional para duas variáveis e três níveis utilizados no experimento.

Tratamento	x1	x2	Tratamento	x1	x2
1	-1	1	21	1	-1
2	0	0	22	-1	0
3	0	0	23	-1	0
4	1	1	24	0	-1
5	0	0	25	-1	0
6	0	0	26	0	0
7	0	0	27	1	0
8	0	1	28	0	0
9	0	0	29	1	1
10	1	0	30	-1	-1
11	0	0	31	1	-1
12	0	1	32	-1	1
13	-1	1	33	1	-1
14	1	1	34	0	0
15	0	0	35	0	-1
16	1	0	36	0	0
17	0	0	37	0	0
18	0	1	38	-1	-1
19	0	-1	39	-1	-1
20	0	0	-	-	-

As tampas das latas ($2,8 \text{ g.m}^{-2}$ de estanho total revestidas com verniz epóxi fenólico alumínio) foram avaliadas em triplicata e foram realizados ensaios com todos os tratamentos térmicos variando-se a concentração do reagente, incluindo o ensaio em branco. Também foram incluídas tampas com risco provocado intencionalmente. Na Figura 4.2 são apresentadas fotografias ilustrando a preparação das tampas e a célula utilizada no ensaio.

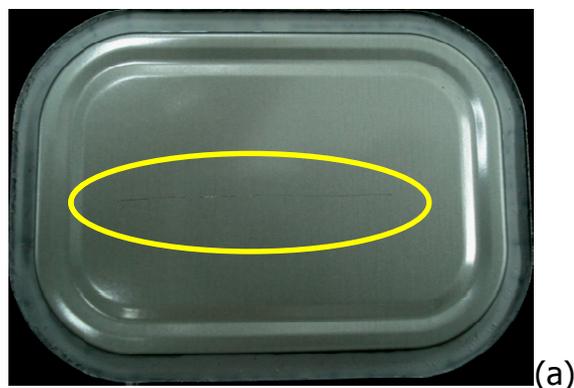


Figura 4.2. Fotografias ilustrando o risco realizado (a), a preparação das tampas para a realização do ensaio (b) e o pote hermético utilizado como célula no ensaio de avaliação da resistência à sulfuração com simulante (c).

Após os ensaios as tampas foram avaliadas visualmente quanto à presença das manchas negras de sulfuração. Cada região das tampas foi avaliada separadamente (extremidade cortada, orifício realizado para fixação do corpo de prova, frisos de expansão etc.) e um grau foi atribuído para cada uma delas de acordo com a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Graus para classificação da sulfuração negra presente nas tampas.

Grau	Descrição
0	Nenhuma mancha
1	Manchas leves e em menor área
2	Manchas mais intensas em maior área
3	Manchas presentes também em áreas sem exposição conhecida e/ou defeito no verniz

Foi realizada uma segunda avaliação considerando-se somente a face externa para a qual foi atribuída uma porcentagem de abrangência da tampa pelas manchas de sulfuração.

4.2.4 Avaliação da adição de zinco no verniz aplicado internamente

4.2.4.1 Caracterização do zinco adicionado

As análises topográficas e de identificação de elementos químicos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) em equipamentos Zeiss, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, utilizando-se janela de berílio (identificação de elementos químicos com número atômico igual ou superior a 11), para verificação dos elementos presentes na superfície do material.

As microfotografias realizadas em sistema MEV/EDX foram obtidas utilizando-se detector de elétrons secundários (contraste de relevo, topografia da imagem, SE) e detector de elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE). Todas as microanálises foram obtidas com os mesmos parâmetros de aquisição de dados de raios-X (distância de trabalho de 25 mm e voltagem de 20 kV) (GOLDSTEIN et al., 1992).

4.2.4.2 Porosidade do verniz na lata com fundo recravado pelo método químico

A porosidade do verniz interno do fundo e da região da bandeirinha⁴ foi determinada pelo método químico, conforme metodologia descrita em DANTAS et al. (1996). A solução ácida de sulfato de cobre preparada dissolvendo-se 250 g de sulfato de cobre II ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água destilada, acrescentando-se 50 g de ácido clorídrico p.a. e completando-se o volume para 1000 mL com água destilada foi colocada no interior da lata, de maneira que cobrisse a região do semicorte do corpo (Figura 4.3) e após 2 minutos de contato foi verificada visualmente a deposição de cobre metálico nas posições de exposição do material metálico. Foram realizadas 32 determinações para cada amostra.

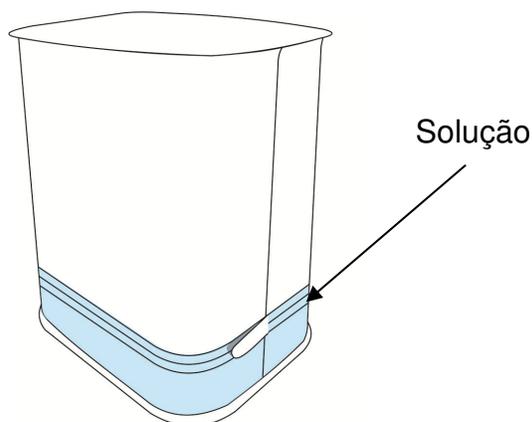


Figura 4.3. Imagem ilustrando o volume de solução de sulfato de cobre utilizada no ensaio de porosidade pelo método químico.

4.2.4.3 Avaliação da porosidade na região de recravação do fundo (*Bottom seam porosity*)

O ensaio foi conduzido na lata com o fundo recravado e a solução de cloreto de sódio 1,5% e de ácido acético 1% foi colocada até atingir 10 mm de altura (Figura 4.4), segundo metodologia descrita por Hollaender (1991). Utilizou-se um sistema de potenciostato/galvanostato EG&G modelo 273A, operando por

⁴ A bandeirinha ou lap corresponde à junta em sobreposição, com espessura de duas folhas, nas extremidades de uma agrafagem soldada com liga de estanho (ABNT NBR 10531: 2007). Este recurso é utilizado para reduzir o número de espessuras de folhas envolvidas na etapa de recravação e evitar problemas de hermeticidade, porém promove a exposição do aço.

meio do programa EG&G 354, e também potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT302N. O potencial de -200 mV foi aplicado por 120 segundos e foram realizadas 32 determinações para cada amostra.

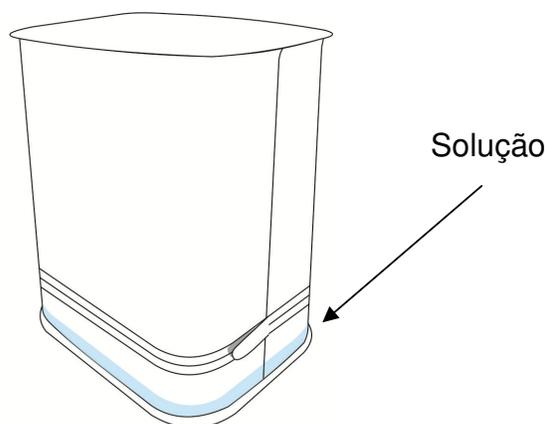


Figura 4.4. Imagem ilustrando o volume de solução de cloreto de sódio e de ácido acético utilizada no ensaio de *bottom seam porosity*.

4.2.4.4 Avaliação visual das latas e dos blocos de carne

As latas produzidas com corpo, tampa e fundo com camada de estanho da face interna equivalente a $2,8 \text{ g.m}^{-2}$ e verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco foram submetidas ao processo de acondicionamento do *corned beef* em linha convencional industrial, sendo que na etapa de tratamento térmico metade das latas foi processada na posição normal (tampa para cima) e a outra metade foi processada na posição invertida (fundo para cima) para verificar se a mudança da posição na autoclave poderia influenciar a formação e o depósito das manchas negras. 100% das latas e os blocos do produto foram avaliados visualmente em relação à presença de sulfuração negra nas diferentes regiões das latas.

4.2.4.5 Determinação de zinco na carne bovina em conserva

O nível de zinco na carne bovina em conserva foi determinado pelo método de digestão ácida a quente. Para tanto, foram pesados 480 mg da amostra em tubos de teflon utilizando uma balança analítica Sartorius, modelo BL 210S, com resolução de 10^{-4} g, adicionados 7 mL de ácido nítrico 65% e 1 mL de peróxido de

hidrogênio 30%. Em seguida, procedeu-se a mineralização em digestor de micro-ondas marca Milestone, modelo Start D e a diluição com solução de ácido clorídrico 5% (v/v) em água ultrapurificada para um volume final de 25 mL (HORWITZ e LATIMER JR, 2010).

Após o tratamento, o teor de zinco foi quantificado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP-OES, utilizando-se um equipamento marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2000DV, empregando-se curva de calibração apropriada para a análise.

4.2.5 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança através do programa Minitab versão 16.1.0 (2010) e também foram comparados pelo teste de Tukey, considerando-se o mesmo nível de confiança, através do programa *Statistica* versão 5.0 (1995).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Avaliação preliminar da adição de zinco em produto cárneo em conserva por meio de solução simulante

As tampas submetidas ao contato com o simulante (solução de L-Cisteína 0,3%) foram avaliadas visualmente quanto à presença ou ausência da mancha de sulfuração negra e verificou-se que todas as unidades apresentavam mancha negra em alguma região (extremidade cortada, furo realizado para fixação do corpo de prova, frisos de expansão etc.) conforme ilustra a Figura 4.5, ou seja, nenhum dos tratamentos empregados evitou totalmente que a reação ocorresse. Sendo assim, considerando-se o parâmetro presença ou ausência da mancha de sulfuração negra e os graus atribuídos, a avaliação da resistência da tampa quando submetida às condições de ensaio com as soluções de L-Cisteína não apresentou diferença estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95% nas concentrações 10 mg.kg^{-1} e 50 mg.kg^{-1} de Zn nos tratamentos térmicos avaliados.

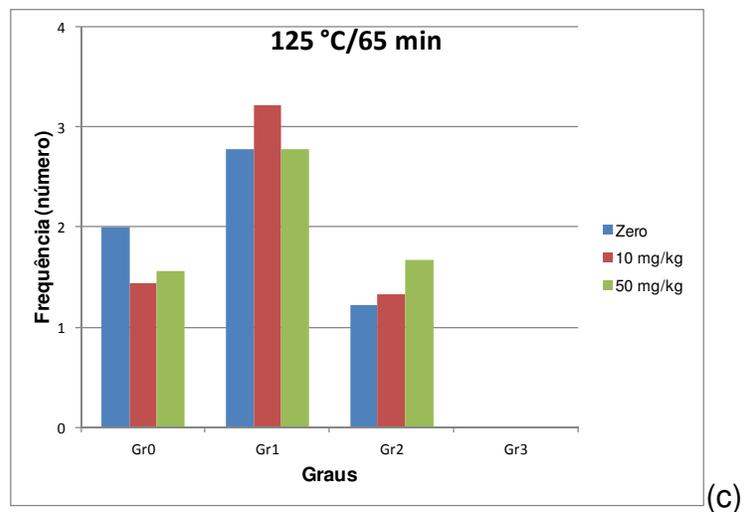
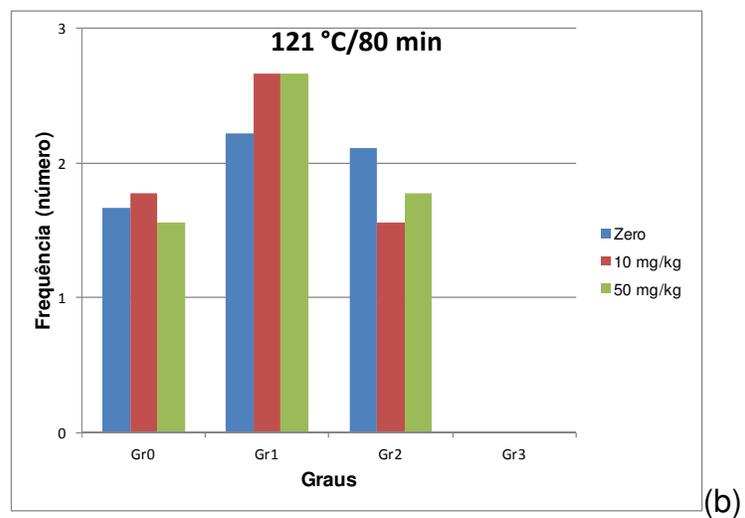
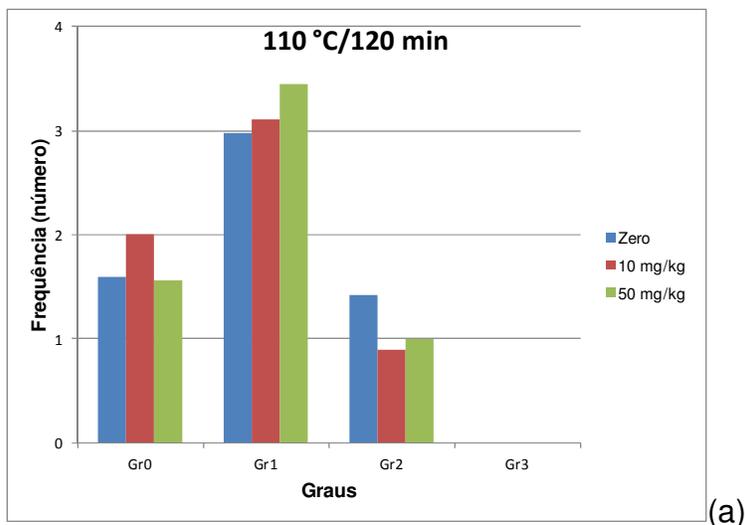


Figura 4.5. Gráficos ilustrando os resultados obtidos para a avaliação visual das tampas após os ensaios realizados com solução simulante: (a) 110 °C por 120 min, (b) 121 °C por 80 min e (c) 125 °C por 65 min.

Entretanto, durante a avaliação dos corpos de prova, percebeu-se que a face externa, revestida com verniz que permite a visualização das manchas de sulfuração pelo estanho, apresentou diferença de tonalidade dessas manchas em função dos tratamentos (as tampas apresentaram maior ou menor intensidade de cor de acordo com a condição de ensaio). Uma nova avaliação estatística considerando-se apenas essa face permitiu verificar que o fator tratamento térmico é significativo ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$). Analisando-se as médias através do teste de Tukey verificou-se que os tratamentos 110 °C por 120 min e 125 °C por 65 min não diferem entre si ($p > 0,05$). Conforme apresentado no Capítulo 1 desta tese, o tratamento a 125 °C por 65 min mesmo sendo mais severo em relação à temperatura utilizada, apresentou menor incidência de manchas. Esse fato pode ser explicado pelo menor tempo de ensaio que pode ter prevenido a presença das manchas. O tratamento a 110 °C por 120 min é apenas empregado nos ensaios em laboratório, não sendo indicado para a indústria no processamento da carne bovina em conserva, uma vez que não garante a segurança alimentar. A maior ocorrência de manchas e conseqüentemente o pior desempenho foi observado para o tratamento realizado a 121 °C por 80 min.

Na Figura 4.6 são apresentadas fotografias para ilustrar as tampas após ensaio com as soluções de L-Cisteína sem a adição de zinco e com a adição de 50 mg.kg⁻¹ de zinco, nas quais se observa a influência da presença do mineral e do tratamento térmico. Optou-se pela ilustração com as tampas somente desses tratamentos para facilitar a visualização das manchas observadas.

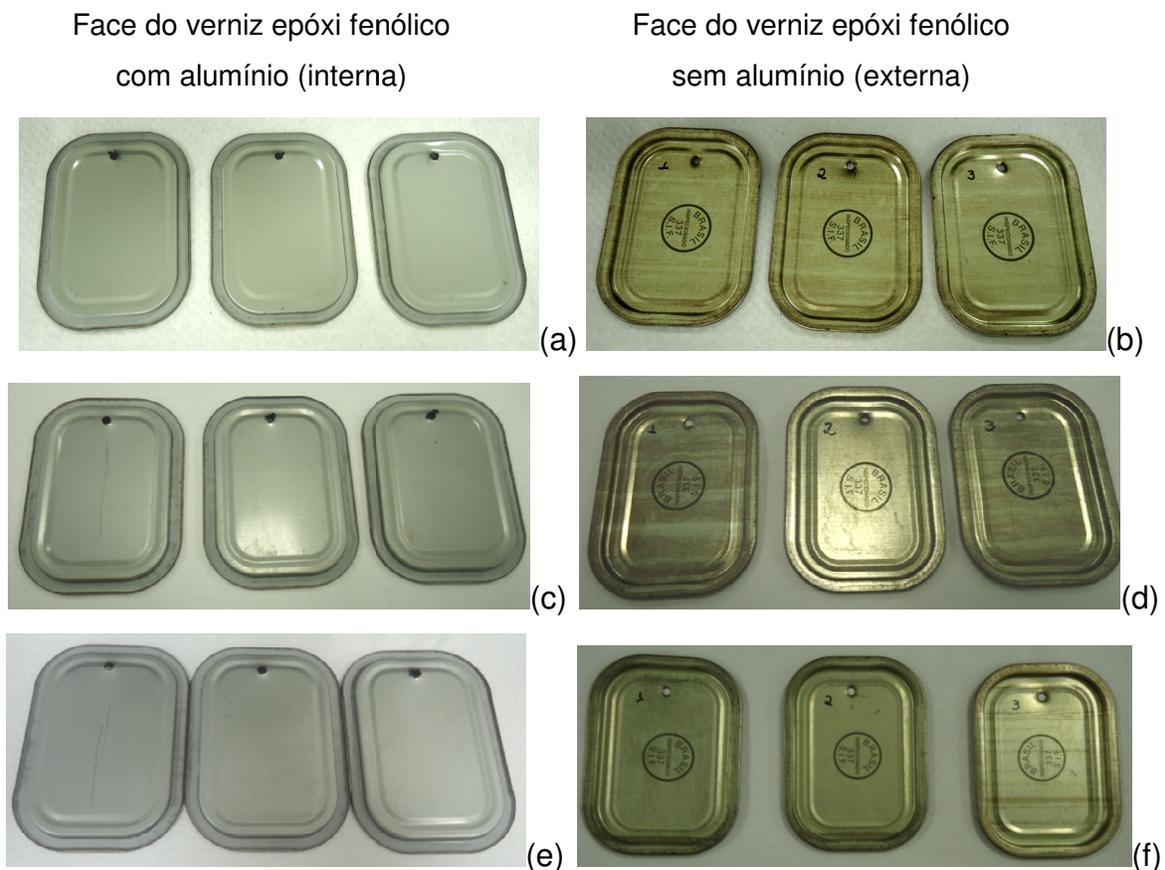


Figura 4.6. Fotografias ilustrando as tampas após ensaio com as soluções de L-Cisteína: (a) face interna a 110 °C por 120 min sem adição de zinco, (b) face externa a 110 °C por 120 min sem adição de zinco, (c) face interna a 121 °C por 80 min com 50 mg.kg⁻¹ de zinco, (d) face externa a 121 °C por 80 min com 50 mg.kg⁻¹ de zinco, (e) face interna 125 °C por 65 min com 50 mg.kg⁻¹ de zinco, (f) face externa 125 °C por 65 min com 50 mg.kg⁻¹ de zinco, respectivamente.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos para a avaliação das manchas na face externa das tampas. Observou-se que apesar de não ser estatisticamente significativa com 95% de confiança, a adição de zinco apresentou efeito positivo principalmente para os tratamentos realizados a 110 °C por 120 min e 125 °C por 65 min, sendo que um deles apresenta a menor temperatura de ensaio e o outro o menor tempo. Observou-se também grande variabilidade dos resultados individuais de cada tratamento, o que pode explicar o resultado da análise estatística. De acordo com os resultados da ANOVA o que mais

influenciou no resultado final foi o tratamento térmico com $p < 0,05$ e 95% de confiança. Considerando a adição do zinco em solução e a exclusão do tratamento a 110 °C por 120 min que, conforme mencionado anteriormente, é empregado apenas nos ensaios em laboratório, as análises realizadas mostraram que o tratamento térmico 125 °C por 65 min combinado a concentração de zinco de 10 mg.kg⁻¹ foi o que apresentou menor incidência de sulfuração na parte externa da tampa, conforme observado no gráfico de contorno da Figura 4.7. Sendo assim, o resultado obtido confirma o que foi apresentado nos capítulos anteriores, já que o tratamento térmico com temperatura superior e tempo curto demonstrou menor incidência de manchas de sulfuração nas condições avaliadas. A adição de 50 mg.kg⁻¹ não apresentou redução significativa das manchas principalmente devido à variabilidade dos resultados e talvez possa indicar que o excesso de zinco não colabora para a solução do problema. O efeito da temperatura na dissociação do enxofre foi evidente, uma vez que o tratamento térmico com menores formações de mancha foi o realizado a 110 °C por 120 min.

Tabela 4.5 Porcentagem de manchas na face externa das tampas*.

Tratamento	Níveis de Zinco		
	-1	0	1
	10 mg.kg ⁻¹	0	50 mg.kg ⁻¹
110 °C/120 min	20 (5 a 29)	28 (3 a 88)	36 (4 a 72)
121 °C/80 min	62 (15 a 95)	49 (9 a 85)	66 (16 a 91)
125 °C/65 min	24 (7 a 78)	29 (6 a 79)	48 (10 a 95)

* Média e intervalo de variação entre parênteses

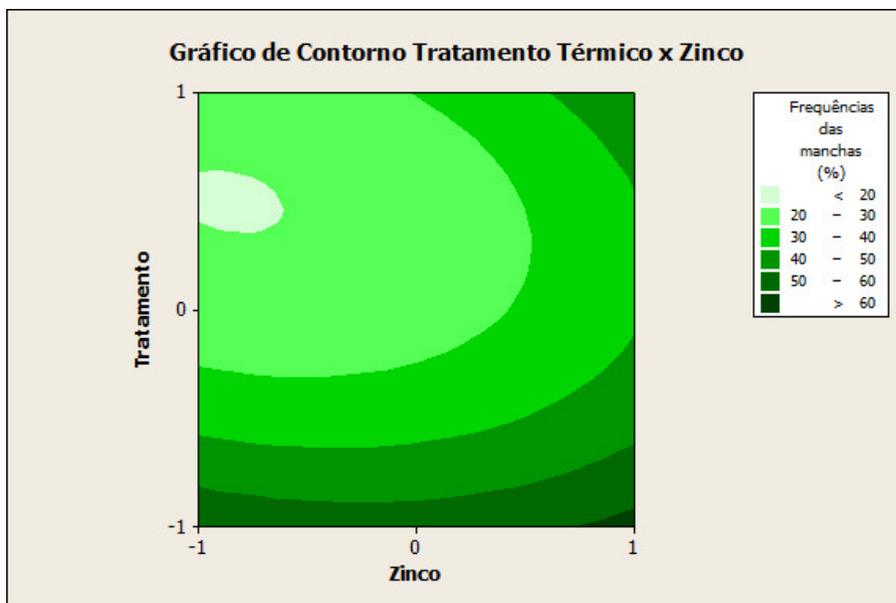


Figura 4.7. Gráfico de contorno da interação tratamento térmico versus adição de zinco com nível de confiança de 95% ($p < 0,05$) para a face externa, onde T-1 = 121 °C por 80 min; T0 = 110 °C por 120 min; T1 = 125 °C por 65 min; Z-1 = 10 mg.kg^{-1} ; Z0 = sem adição de zinco; Z1 = 50 mg.kg^{-1} .

4.3.2 Determinação de zinco no produto cárneo em conserva

O resultado da determinação de zinco por ICP-OES mostrou que a carne bovina em estudo possui em média 40,05 mg.kg^{-1} com intervalo de variação de 38,49 mg.kg^{-1} a 40,90 mg.kg^{-1} .

A carne vermelha é um alimento que já contém zinco na sua composição. Segundo a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (TACO) a concentração de zinco na carne bovina pode variar de traços (valores abaixo dos limites de quantificação dos métodos) a 8,1 mg.100 g^{-1} dependendo do tipo de corte (NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO, 2011). Serpe e Freitas (1991) determinaram zinco em carne adquirida no comércio de Curitiba e encontraram em média 43,69 mg.kg^{-1} deste mineral.

Considerando-se os resultados obtidos neste estudo, a adição de 10 mg.kg^{-1} de zinco associada ao tratamento térmico 125 °C por 65 min pode ser um recurso utilizado para reduzir a ocorrência do problema de sulfuração, uma vez que a soma do zinco contido na carne mais o adicionado ainda permanecem

abaixo do limite máximo ou igual ao limite máximo estabelecido no Decreto nº 55.871 (BRASIL, 1965), que é de 26 de março de 1965.

4.3.3 Avaliação da adição de zinco no verniz aplicado internamente

Inicialmente procedeu-se uma avaliação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) para verificação da presença do zinco adicionado ao verniz. Comparativamente ao verniz convencional (epóxi fenólico alumínio) o verniz com zinco apresentou em 65% dos espectros avaliados mais de 10% do elemento adicionado e em 29% dos espectros, apresentou de 1% a 10% de zinco, resultando em uma média de 24% de zinco. Como a análise por MEV/EDX é realizada em pequenas áreas e de forma pontual é provável que nos espectros em que a quantidade determinada de forma semi-quantitativa do zinco tenha sido superior à quantidade adicionada o feixe de elétrons tenha sido direcionado sobre uma região com concentração do elemento químico. Outra hipótese que pode ser levantada sobre a concentração variável do zinco no verniz é a homogeneização ineficiente do verniz anteriormente à aplicação. Na Figura 4.8 são apresentadas fotografias da superfície das duas amostras de vernizes avaliadas, nas quais se observa diferenças na distribuição dos elementos químicos. A Figura 4.8a apresenta pontos mais claros que são os pigmentos de alumínio distribuídos no filme de verniz. Na Figura 4.8b observa-se pontos claros de menor dimensão que correspondem aos óxidos ou carbonatos de zinco, assim como pontos claros de maior dimensão correspondentes ao alumínio que podem ter sido encobertos pelo zinco.

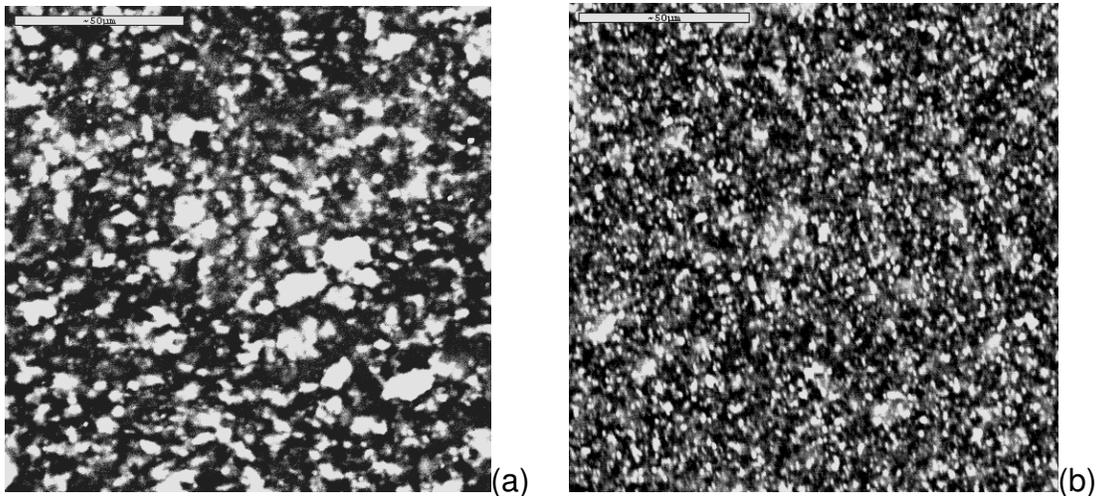


Figura 4.8. Fotografias obtidas em sistema MEV/EDX com elétrons retroespalhados (BSE): (a) verniz epóxi fenólico alumínio, (b) verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco.

4.3.3.1 Porosidade do verniz pelo método químico e porosidade na região de recravação do fundo (*Bottom seam porosity*)

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados obtidos na avaliação de porosidade do verniz determinada pelos dois métodos nas duas amostras de verniz.

Os resultados de porosidade obtidos pelos dois métodos mostraram desempenho superior para a amostra de tampa produzida com verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco. No método químico observou-se grande influência da operação de recravação (fechamento da extremidade da lata), haja vista que a exposição metálica (estanho ou ferro) ocorreu principalmente nos cantos. A região de recravação, onde há maior solicitação mecânica do verniz, deve receber maior atenção durante as etapas de especificação do verniz, aplicação ao substrato metálico e fechamento. Por exemplo, o ajuste dos roletes através do aumento da pressão realizado com o objetivo de melhorar o aperto e garantir a hermeticidade da lata causa redução significativa na espessura da recravação e pode promover quebra do verniz devido à maior solicitação mecânica (BIRKELAND et al., 2005). Em relação aos resultados obtidos no ensaio de porosidade na região da recravação do fundo,

observou-se maior variabilidade para o verniz EPA, assim como diferença significativa ao nível de confiança de 95% entre os resultados das duas amostras, indicando que provavelmente o verniz adicionado de 6% de zinco (EPA + Zn) promoveu melhor recobrimento do substrato metálico podendo ainda essa característica ser atribuída à presença das partículas tanto de alumínio como de zinco no verniz em questão.

Na Figura 4.9 são apresentadas fotografias ilustrando a exposição metálica observada nas duas amostras pelo método químico.

Tabela 4.6. Resultados da avaliação de porosidade das latas de carne bovina em conserva⁽¹⁾.

Parâmetro	Região	EPA	EPA + Zn
Método Químico (nº de poros)	1 Canto	17	12
	2 Cantos	10	8
	3 Cantos	2	10
	4 Cantos	0	0
	AS	9	7
	AOS	2	0
	AM 1	5	0
	AM 2	0	0
	PC	4	0
	Total		49
Porosidade na recriação (mm ²)	Média	19,61a	16,89b
	Desvio – padrão	6,89	4,49
	Intervalo de variação	9,93 – 40,35	11,92 – 29,44

EPA/EPA + Zn: Epóxi fenólico alumínio/Epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco

AS = Aresta menor do fundo coincidente com a solda

AOS = Aresta menor do fundo oposto à solda

AM 1 = Exposição observada em uma aresta maior do fundo

AM 2 = Exposição observada nas duas arestas maiores do fundo

PC = Painel central do fundo

(1) Resultado de 32 determinações

a, b – médias acompanhadas pela mesma letra numa mesma linha não diferem significativamente entre si, ao nível de confiança de 95%, pelo teste de Tukey

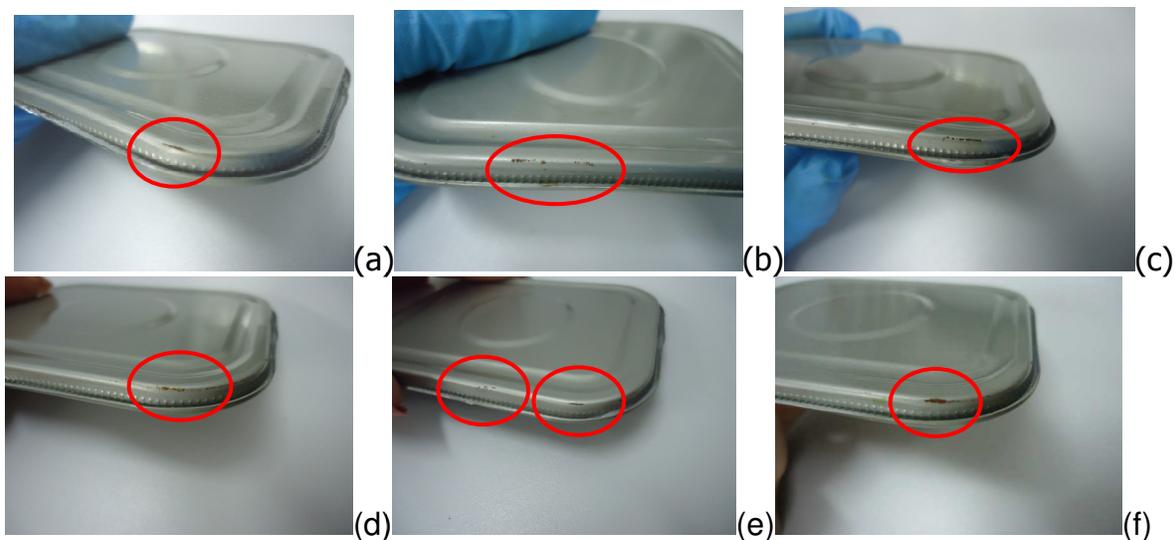


Figura 4.9. Fotografias ilustrando a exposição metálica: (a), (b) e (c) verniz epóxi fenólico alumínio, (d), (e) e (f) verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco.

4.3.3.2 Avaliação visual

A amostra de latas produzida com tampa, corpo e fundo com verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco apresentou excelente desempenho na posição normal com 73% das unidades sem a presença das manchas (considerando-se somente as latas nessa posição), porém como 100% das unidades processadas na posição invertida apresentaram a presença das manchas, no total, apenas 42% delas encontravam-se sem as manchas negras (Figura 4.10). As manchas negras observadas nas latas invertidas apresentaram-se na região da bandeirinha da costura lateral, porém próximas ao fundo, indicando que provavelmente há diferença na exposição do aço entre as extremidades da lata. O processamento das latas na posição invertida não reduziu a ocorrência e nem a visualização das manchas de sulfuração negra, uma vez que o ar ocluído no produto e a gordura se deslocaram, assim como o fundo se mostrou com considerável exposição de ferro. Sendo assim, a alteração da posição no processamento térmico promoveu somente a inversão da localização do problema.

Com o deslocamento do espaço livre, ainda que muito reduzido, e da gordura para a outra extremidade não se reduziu o efeito do oxigênio, haja vista que nenhum outro parâmetro foi alterado. Para isso, deve-se realizar a exaustão de forma eficaz e eliminar o oxigênio dissolvido no produto. Pigott e Dollar (1963) verificaram que o aumento do vácuo resultou na formação de depósito negro com menor porcentagem de enxofre em relação ao ferro, porém esse aumento na concentração de ferro por influência do oxigênio foi significativo apenas em baixas concentrações de cisteína, o que demonstra que, com o aumento da presença de oxigênio, ocorre maior intensidade de ataque do material metálico.

Kalendová (2003) afirmou que os vernizes pigmentados com zinco são considerados eletrodos de sacrifício no mecanismo eletroquímico formado internamente nas latas. Preferencialmente, o zinco reage com o meio protegendo o ferro. O sulfeto de ferro pode ser formado no espaço livre das latas, nas quais, durante o processo de esterilização, o ferro é mais anódico que o estanho, estimulando através da ação do oxigênio a formação dos íons de ferro (ROCQUET e AUBRUN, 1970). Se o zinco reagir com os íons de enxofre antes do ferro, as manchas negras não ocorrem.

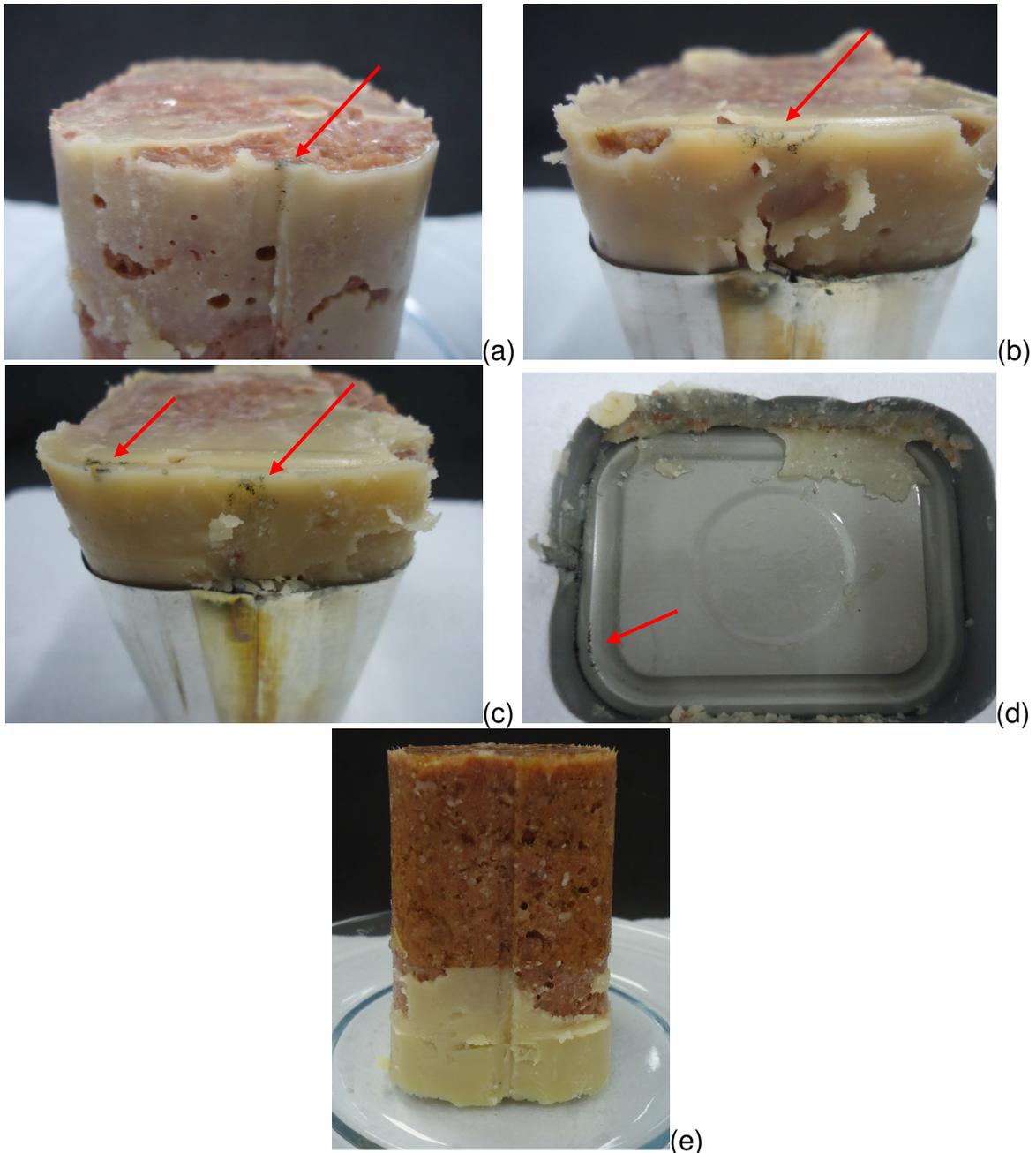


Figura 4.10. Fotografias ilustrando as latas com produto após o processamento: (a) produto com mancha na região da bandeirinha da tampa, (b) produto com mancha na região da bandeirinha do fundo – lata processada na posição invertida (fundo para cima), (c) produto com mancha na região do fundo – lata processada na posição invertida (fundo para cima), (d) fundo da lata da Figura 4.10c com danificação, (e) aspecto do produto após processamento da lata na posição invertida.

4.4 Conclusões

Os ensaios realizados com solução simulante mostraram que a adição de 50 mg.kg⁻¹ de zinco não reduziu significativamente as manchas de sulfuração, porém mostraram que o tratamento térmico a 125 °C por 65 min combinado a concentração de zinco de 10 mg.kg⁻¹ foi o que apresentou menor incidência de sulfuração na tampa. O verniz com adição de zinco apresentou menor exposição metálica mesmo nas regiões mais críticas como a recavação. Nos ensaios realizados com o produto, o verniz preveniu a reação de sulfuração nas latas, mesmo em área conhecidamente com ferro exposto. Sendo assim, dentre as possíveis soluções estudadas em relação à adição de zinco, os resultados obtidos indicam que a utilização de verniz interno epóxi fenólico com alumínio mais 6% de zinco é uma opção na prevenção da reação de sulfuração negra em carne bovina em conserva.

4.5 Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10531**: embalagens metálicas: terminologia. Rio de Janeiro, 2007. 15 p.

BIRKELAND, S.; BERGSLIEN, H.; STRAND, A.; SIVERTSVIK, M. Effects of seaming conditions on external and internal doubleseam characteristics in round metal cans. **Packaging Technology & Science**, v. 18, p. 279 – 283, 2005.

BOON D. D. Discoloration in processed crab meat – A Review. **Journal of food science**, Chicago – USA, vol. 40, p. 756 – 761, 1975.

BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprêgo de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 abr. 1965.

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

BUXBAUM, Gunter; PFAFF, Gerhard. **Industrial inorganic pigments**. 3rd rev. ext. ed. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag, 2005. 300 p.

COLES, Richard; MCDOWELL, Derek; KIRWAN, Mark J. **Food packaging technology**. Oxford: Blackwell, 2003. 346 p.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2010. 900 p.

DANTAS, S.T.; ANJOS, V.D.A.; SEGANTINI, E.; GATTI, J.A.B. **Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio**. Campinas: CETEA/ITAL, 1996. 317 p.

DANTAS, S. T. O processo de sulfuração. In: SARON, E. S.; GATTI, J. A. B.; DANTAS, S. T. **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas: ITAL/CETEA, 1999. cap. 5, p. 91 – 103.

DANTAS, S. T.; DANTAS, F. B. H.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. Evaluation of the packaging characteristics and product processing conditions in the development of sulfur staining in cubeb meat cans. In: IUFOST WORLD CONGRESS OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, 16., 2012, Foz do Iguaçu. **Resumo...** Ontario, Canada: IUFOST/ALACCTA, 2012. ISSN 2304-7992.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG Jr., A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1992. 819 p.

HOLLAENDER, J. **Botton seam porosity**. Munich: Fraunhofer Institut. 1991. 2 p.

HORWITZ, W.: LATIMER JR., G. (Eds.) Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: **AOAC**, 2005. Current Through Revision 3, 2010. cap. 9, met. 999.10, p.16 – 19.

KALENDOVÁ, A. Effect of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 4, p. 324 – 332, 2003.

KONTOMINAS, M. G. et al. Investigation of fish product–metal container interaction using scanning electron microscopy–X-ray microanalysis. **Food Chemistry**, London, v.98, n. 2, p.225 – 230, 2006.

MORGAN, E. **Tinplate and modern can making technology**. Oxford, UK: Pergamon Press, 1985. 268 p.

NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO. **Tabela brasileira de composição de alimentos – TACO**. 4. ed. rev. ampl. Campinas: NEPA/UNICAMP, 2011. 161 p. Disponível em: < http://www.unicamp.br/nepa/downloads/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?PHPSESSID=b8f2d017fa504c81ac8ac62eacc27c0e >. Acesso em: 17 mar. 2014.

PIGGOT, G. M.; DOLLAR, A. M. Iron sulfide blackening in canned protein foods: oxidation and reduction mechanisms in relation to sulfur and iron. **Food Technology**, Chicago, v. 17, n. 4, p. 481 – 484, April 1963.

PIGOTT, G. M.; STANSBY M. E. Iron sulfide discoloration of tuna cans- n.1 Theory of iron-sulfide formation Background. **Commercial fisheries review**, Washington, v. 17, n. 10, p. 35, October, 1955.

ROCQUET, P.; AUBRUN, P. Sulphide staining inside tinfoil cans and its prevention. **British Corrosion Journal**, v. 5, n. 5, p. 193 – 197, 1970.

SERPE, E. R., FREITAS, R. J. S. Avaliação do cobre e zinco em alimentos de consumo diário. **B. Ceppa**, Curitiba, v. 9, n. 2, p. 141 – 148, 1991.

THOMPSON, M. H.; WATERS, M. E. Control of Iron sulfide discoloration in canned shrimp (*Xiphonius* sp.) - part 1 **Commercial fisheries review**, Washington, v. 22, n. 8, p. 1 – 7, August 1960.

Capítulo 5: Avaliação da influência da adição de agente quelante (EDTA) em solução simulante de produto fonte de aminoácidos sulfurados

Resumo

Na busca por alternativas tecnológicas que previnam a reação de sulfuração negra, o EDTA (sais do ácido etilenodiamino tetracético) por sua ação quelante, aparece como possibilidade a ser considerada. A sulfuração negra resulta da reação dos produtos denominados sulfurosos com o ferro da embalagem, formando sulfetos de coloração negra. Apesar de não representar perigo do ponto de vista de saúde pública, não alterar sabor, odor e nem o valor nutritivo do produto e também não resultar em falha da integridade da embalagem, a sulfuração causa alterações na aparência do produto e da embalagem, causando forte impacto negativo aos produtos acondicionados, entre os quais se destacam as conservas de carne.

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de EDTA no produto cárneo em conserva utilizando solução simulante de L-Cisteína 0,3% e tampas com camada de estanho da face interna equivalente a $2,8 \text{ g.m}^{-2}$, revestidas com verniz epóxi fenólico alumínio e verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco.

Os resultados obtidos permitiram verificar que nos ensaios realizados com as concentrações mais altas de EDTA (0,5% e 1%) não houve depósito de manchas negras nas regiões conhecidamente com exposição do ferro para nenhuma delas. Portanto, os resultados obtidos indicam a possibilidade de utilização do EDTA como recurso auxiliar na prevenção da reação de sulfuração negra.

Palavras-chave: sulfuração negra, carne enlatada, lata, EDTA.

Abstract

In the search for alternative technologies that prevent sulfide black, EDTA with chelating action appears as a possibility to consider. Sulfide black is a term used to define the bleaching occurring inside the cans during food packaging, as a result of the reaction between sulfur products and iron of the package, forming sulfides with black color. Although sulfide black is not dangerous to human health, it changes the appearance of the product. The aim of this study was to evaluate the influence of the addition of EDTA in canned meat product to prevent the reaction.

Lids with internal face containing 2.8g.m^{-2} tin layer with internal lacquer epoxy phenolic with aluminium and with lacquer epoxy phenolic with aluminium and 6% of zinc were evaluated. The evaluation of sulphide resistance was performed with addition of different concentrations of EDTA to the solution of L-cysteine 0.3%.

Results showed that in the tests with the highest concentrations of EDTA (0.5% and 1%) no black spots were found in areas with known iron exposing. Thus, the results indicated the use of EDTA as an option in the sulfide black prevention.

Keywords: sulphide black, canned meat, metallic packaging, EDTA.

5.1 Introdução

O EDTA é um agente quelante ou sequestrante de metal empregado com o objetivo de estender a vida útil em sistemas de emulsões como molhos de salada, maionese e margarina (CASTRO, GERSCHENSON e CAMPOS, 2005; DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010). Os agentes quelantes são importantes antioxidantes sinérgicos, pois removem íons metálicos que catalisam a oxidação. O EDTA é usado em frutos do mar enlatados para a prevenção da formação de cristais de fosfato de magnésio e amônio, uma vez que esses cristais podem ser confundidos com contaminação por vidro (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010).

Os sais de EDTA foram desenvolvidos na Alemanha ao redor de 1930 como substitutos para o ácido cítrico (HEIMBACH et al., 2000). CaNa_2EDTA é aprovado para uso em alimentos como vegetais enlatados e mariscos enlatados em concentrações variando de 25 mg.kg^{-1} a 800 mg.kg^{-1} , assim como o Na_2EDTA para concentrações entre 36 mg.kg^{-1} e 500 mg.kg^{-1} , segundo a legislação norte-americana 21 CFR 172 (USFDA, 2013). O Codex Alimentarius através do General Standard for Food Additives (GSFA) estabeleceu o nível máximo recomendado dos sais de EDTA para diversos produtos, inclusive os produtos cominuídos de carne bovina e aves com limites equivalentes a 35 mg.kg^{-1} .

Segundo Davidson et al. (1994) e Heimbach et al. (2000), o EDTA pode ser utilizado na fortificação de farinhas com ferro para a produção de pães na forma de NaFeEDTA com o objetivo de aumentar a biodisponibilidade do ferro. Conforme relatos de Davidson et al. (1994) e Damodaran, Parkin e Fennema (2010), a capacidade quelante do EDTA tem suscitado a especulação de que sua ocorrência em alimentos poderia levar a deficiências de minerais como cálcio e zinco no organismo. Entretanto, Davidson et al. (1994) verificaram que a fortificação de farinha para pães com NaFeEDTA aumentou a absorção de zinco quando comparado ao FeSO_4 e não afetou a absorção de cálcio no estudo realizado com dez mulheres americanas. Sendo assim, concluíram que a adição de NaFeEDTA deve ser considerada para combater a deficiência de ferro na população.

A reação do ferro com o EDTA encontra-se representada na equação 5.1 e na Figura 5.1.

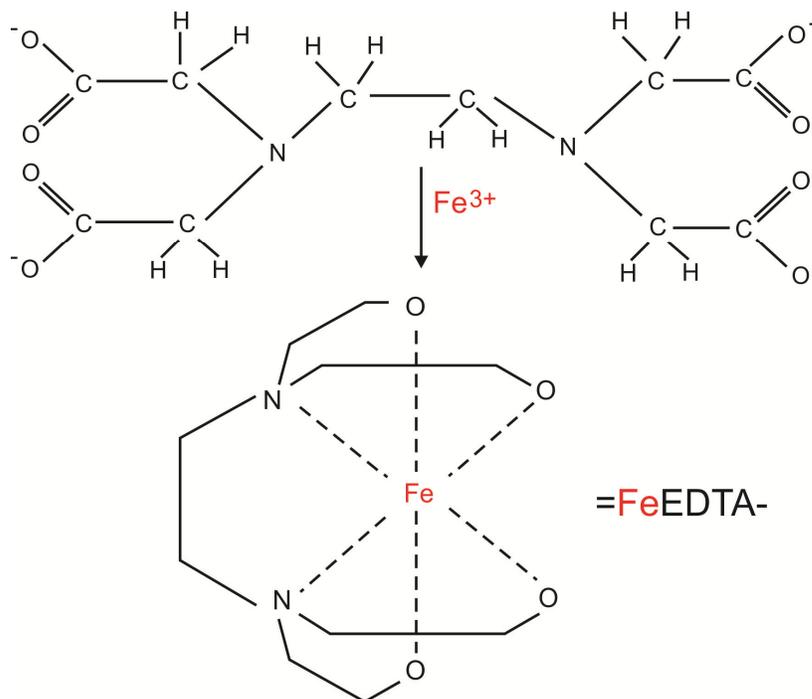


Figura 5.1 Reação do ferro com o EDTA (SOLUFEED, 2014).

Como a reação de sulfuração negra resulta da reação dos produtos sulfurosos com o ferro da embalagem e o EDTA complexa o ferro, é provável que se consiga prevenir a ocorrência da reação através da adição do EDTA à formulação de produto. Em estudos realizados com compostos voláteis da reação de decomposição dos compostos sulfurados, Charbonneau (1978) verificou que o EDTA formou complexos com íons de ferro, reduzindo a reação.

A carne vermelha é um dos alimentos reconhecidos pelo destacado nível de ferro em sua composição. Segundo a Tabela TACO (2011) a concentração de ferro na carne bovina pode variar de traços (valores abaixo dos limites de quantificação dos métodos) a 5,8 mg.100 g⁻¹, dependendo do tipo de corte. Além disso, há o ferro que pode ser proveniente da própria lata, influenciado pela presença de falhas ou porosidade nos vernizes, pela camada de estanho e pela

natureza do produto. Dantas et al. (2011, 2012a, 2012b) verificaram concentração de ferro de 12,56 mg.kg⁻¹; 5,4 mg.kg⁻¹ e 15,43 mg.kg⁻¹ para ervilha em latas de 200 g; molho de tomate em latas de 340 g e extrato de tomate em latas de 350 g, respectivamente. A concentração de ferro aumentou ao longo da vida útil dos produtos, que foi acompanhada por 540 dias, 720 dias e 720 dias para a ervilha, o molho de tomate e o extrato de tomate, respectivamente. A Legislação Brasileira não estabelece limite para o ferro, visto que este é um elemento essencial à dieta humana. Ainda existe alguma incerteza com respeito ao teor máximo deste metal que pode ser tolerado. A deficiência de ferro apresenta consequências negativas para todo o organismo, sendo a anemia a manifestação mais importante. Em contrapartida, o excesso de ferro é prejudicial para os tecidos e pode promover a síntese de espécies reativas de oxigênio que são tóxicas modificando proteínas, lipídios e o DNA (WIJAYANTI et al., 2004). Deve-se ressaltar que, o sabor metálico conferido pelo ferro, quando em altas concentrações no alimento, é facilmente perceptível e impede sua ingestão pelo consumidor.

A sulfuração negra resulta principalmente da reação do íon sulfeto com o ferro, formando o sulfeto de ferro (FeS) e é caracterizada pela ocorrência de manchas negras pouco aderentes, de aparência pulverulenta, que se dispersam facilmente na superfície da embalagem e/ou do produto. Ainda que não apresente qualquer reflexo do ponto de vista de saúde pública, modifica a aparência visual do produto, tornando-o indesejável para consumo. Sob o aspecto mercadológico, a reação de sulfuração negra ainda demanda certa preocupação das indústrias de conservas, uma vez que foram desenvolvidas tecnologias para o controle da sulfuração pelo estanho. Sendo assim, a busca por alternativas tecnológicas, como por exemplo, modificações de parâmetros de processo e de embalagem, assim como de formulação do produto, que possam auxiliar no controle deste problema é necessária.

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de EDTA em solução simulante de produto fonte de aminoácidos sulfurados na prevenção da reação de sulfuração.

5.2 Material e métodos

Foram utilizadas tampas com camada de estanho da face interna equivalente a $2,8 \text{ g.m}^{-2}$ com verniz epóxi fenólico alumínio e verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco. Utilizou-se como reagente simulante a solução de L-Cisteína 0,3% adicionada do EDTA dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) grau alimentício (fornecido pela empresa Doce Aroma e produzido na China).

5.2.1 Avaliação da adição de EDTA em solução simulante de produto fonte de aminoácidos sulfurados

A avaliação da resistência à sulfuração foi realizada segundo a metodologia descrita por Britton (1975), empregando-se solução de L-Cisteína 0,3%. As tampas foram previamente perfuradas em região próxima à borda e fixadas numa vareta de vidro com anéis separadores do mesmo material. O conjunto foi inserido no recipiente de vidro hermético e submetido às condições de ensaio. Foram empregados os binômios $125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 65 minutos, $121 \text{ }^\circ\text{C}$ por 80 minutos e $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 minutos. Para isso, utilizou-se autoclave vertical marca Phoenix, modelo AV-75 Plus. Foi utilizada como simulante a solução de L-Cisteína 0,3% adicionada de EDTA. Para delineamento do experimento foi utilizado o planejamento fatorial completo 2^3 em triplicata mais os pontos centrais. Os valores reais correspondentes a estes níveis encontram-se na Tabela 5.1 e do delineamento experimental na Tabela 5.2.

Inicialmente, as concentrações de EDTA utilizadas equivaleram a $0,0025 \text{ g.100 g}^{-1}$ e $0,0200 \text{ g.100 g}^{-1}$, uma vez que Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 estabelece o limite máximo de EDTA em alimentos, sendo de $0,0025 \text{ g.100 g}^{-1}$ em bebidas e podendo chegar a $0,02 \text{ g.100 g}^{-1}$ para cogumelos em conserva, de acordo com o padrão de identidade e qualidade (BRASIL, 1965). As tampas das latas ($2,8 \text{ g.m}^{-2}$ de estanho total revestidas com verniz epóxi fenólico alumínio) foram avaliadas em triplicata e foram realizados ensaios com todas as concentrações, incluindo o ensaio em branco. Também foram incluídas tampas com risco provocado intencionalmente. O risco foi realizado de forma padronizada

com 20 μm de profundidade e 40 mm de comprimento. Para isso foi utilizada uma lamina de estilete embutida a frio em resina epóxi fixada numa ferramenta do tipo martelo com massa de 1 kg. Na Figura 5.2 são apresentadas fotografias ilustrando a preparação das tampas e a célula utilizada no ensaio.

Tabela 5.1 Variáveis e níveis de variação do experimento.

Variáveis independentes	Níveis de variação		
	-1	0	1
EDTA ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	0,0025	0	0,0200
Temperatura e tempo ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	121/80	110/120	125/65

Tabela 5.2 Delineamento experimental central composto rotacional para duas variáveis e três níveis utilizados no experimento.

Tratamento	x1	x2	Tratamento	x1	x2
1	-1	1	21	1	-1
2	0	0	22	-1	0
3	0	0	23	-1	0
4	1	1	24	0	-1
5	0	0	25	-1	0
6	0	0	26	0	0
7	0	0	27	1	0
8	0	1	28	0	0
9	0	0	29	1	1
10	1	0	30	-1	-1
11	0	0	31	1	-1
12	0	1	32	-1	1
13	-1	1	33	1	-1
14	1	1	34	0	0
15	0	0	35	0	-1
16	1	0	36	0	0
17	0	0	37	0	0
18	0	1	38	-1	-1
19	0	-1	39	-1	-1
20	0	0	-	-	-

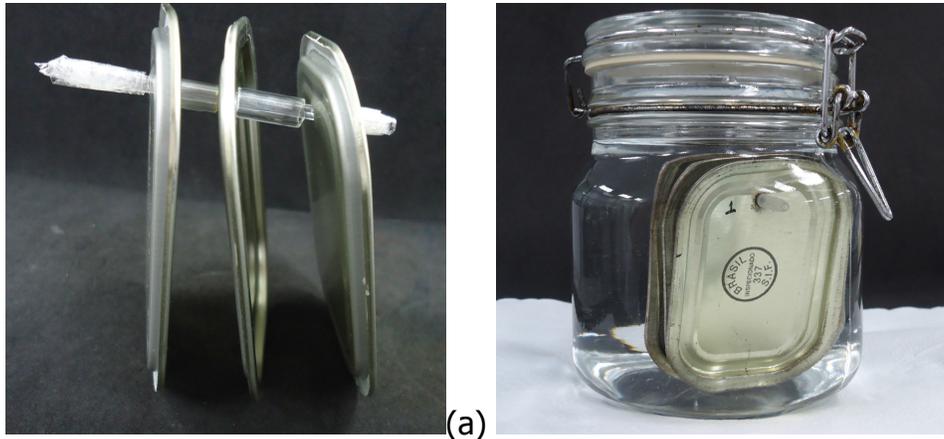


Figura 5.2. Fotografias ilustrando a preparação das tampas para a realização do ensaio (a) e o pote hermético utilizado como célula no ensaio de resistência à sulfuração com solução simulante (b).

Como os resultados não demonstraram efetividade da concentração utilizada optou-se por um novo planejamento experimental fatorial completo 2^2 em triplicata considerando o binômio 110 °C por 120 minutos e alternando-se as concentrações de EDTA (0,3% e 1%) e o verniz aplicado internamente (epóxi fenólico alumínio e epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco).

Após os ensaios as tampas foram avaliadas visualmente quanto à presença das manchas negras de sulfuração. Cada região das tampas foi avaliada separadamente (extremidade cortada, furo realizado para fixação do corpo de prova, frisos de expansão etc.).

5.2.2 Determinação de ferro na carne bovina em conserva

O nível de ferro na carne bovina foi determinado pelo método de digestão ácida a quente. Para tanto, foram pesados 480 mg da amostra em tubos de teflon utilizando uma balança analítica Sartorius, modelo BL 210S, com resolução de 10^{-4} g, adicionados 7 mL de ácido nítrico 65% e 1 mL de peróxido de hidrogênio 30%. Em seguida, procedeu-se a mineralização em digestor de micro-ondas marca Milestone, modelo Start D e a diluição com solução de ácido clorídrico 5% (v/v) em água ultrapurificada para um volume final de 25 mL (HORWITZ; LATIMER JR, 2010).

Após o tratamento, o nível de ferro foi quantificado por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP-OES, utilizando-se um equipamento marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2000DV, empregando-se curva de calibração apropriada para a análise.

5.2.3 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com 95% de confiança através do programa Minitab versão 16.1.0 (2010).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Avaliação da adição de EDTA em solução simulante de produto fonte de aminoácidos sulfurados

As tampas submetidas ao contato com o simulante foram avaliadas visualmente quanto à presença ou ausência da mancha de sulfuração negra e verificou-se que todas as unidades apresentavam mancha negra em alguma região (extremidade cortada, furo realizado para fixação do corpo de prova, frisos de expansão etc.), ou seja, nenhum dos tratamentos empregados evitou que a reação ocorresse. Sendo assim, considerando-se o parâmetro presença ou ausência da mancha de sulfuração negra, a avaliação da resistência da tampa quando submetida às condições de ensaio com as soluções de L-Cisteína não apresentou diferença estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95% nas concentrações $0,0025 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ e $0,02 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de EDTA nos tratamentos térmicos avaliados.

Diferentemente dos resultados obtidos para a adição de zinco apresentados no Capítulo 4, não se verificou diferença de tonalidade das manchas de sulfuração pelo estanho (marmorização) na avaliação dos corpos de prova da face externa, uma vez que o zinco reage com o enxofre. Vale ressaltar que a face externa das tampas foi revestida com verniz que permite a visualização das manchas de sulfuração pelo estanho. A análise estatística realizada considerando-se apenas a face externa permitiu verificar que o fator tratamento térmico ($125 \text{ }^\circ\text{C}$ por 65 minutos) é significativo ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Assim como a análise estatística, o gráfico apresentado na Figura 5.3 mostrou que a menor incidência de manchas ocorreu no ponto central (110 °C por 120 minutos) sem a adição de EDTA. Portanto, os resultados obtidos permitiram verificar que a adição de EDTA em concentrações iguais ou inferiores a 0,02 g.100 g⁻¹ não evitou a reação de sulfuração, seja ela negra ou pelo estanho, provavelmente porque o ferro (Fe⁺² ou Fe⁺³) e o estanho (Sn⁺²) disponíveis para reação e liberados para a solução tenham se apresentado em concentrações superiores a de EDTA.

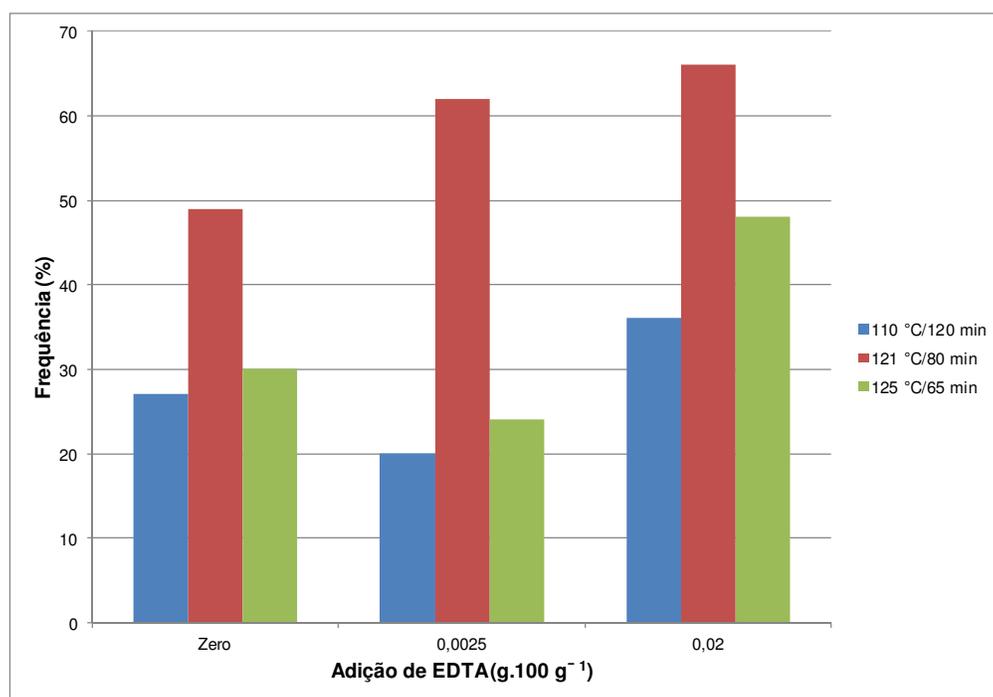


Figura 5.3. Gráfico dos resultados obtidos para o primeiro planejamento experimental com adição de 0,0025 g.100 g⁻¹ e 0,02 g.100 g⁻¹ de EDTA.

Os ensaios realizados com as concentrações mais altas de EDTA (0,3% e 1%) e os dois tipos de verniz (epóxi fenólico alumínio e verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco) permitiram verificar que não houve depósito de manchas negras nas regiões conhecidamente com exposição do ferro para nenhuma delas (extremidade cortada e furo realizado para fixação do corpo de prova). Portanto, considerando o ferro proveniente somente da tampa as

concentrações de EDTA utilizadas foram eficientes na prevenção da sulfuração negra, conforme ilustra a Figura 5.4.

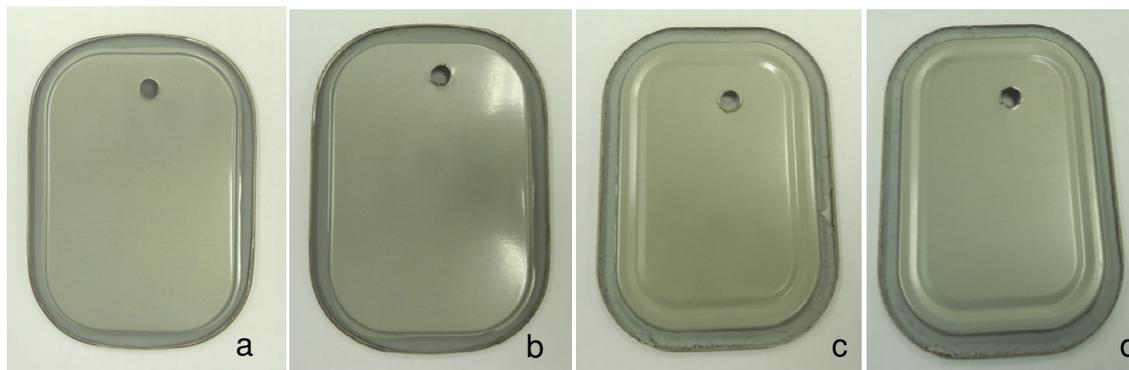


Figura 5.4. Fotografias ilustrando a face interna das tampas após ensaio com as soluções de L-Cisteína: (a) 0,3% de EDTA e verniz com adição de 6% de óxido de zinco, (b) 1% de EDTA e verniz com adição de 6% de óxido de zinco, (c) 0,3% de EDTA e verniz sem adição de zinco, (d) 1% de EDTA e verniz sem adição de zinco, respectivamente.

Os resultados obtidos também permitiram verificar que a adição do EDTA poderá ser realizada sem qualquer outro recurso para evitar a reação de sulfuração, ou seja, não é necessária a utilização do verniz epóxi fenólico alumínio com adição de 6% de óxido de zinco, sendo que a especificação atual do verniz interno da lata poderá ser mantida.

5.3.2 Aspectos relacionados à adição do EDTA ao produto cárneo em conserva

Por ser um agente quelante e complexar o ferro, provavelmente a adição do EDTA no *corned beef* irá influenciar na obtenção da coloração característica de produto curado, uma vez que nitrito de sódio é adicionado ao produto com esse objetivo. Segundo Lemos (2011), o nitrito de sódio (NaNO_2) é fonte de óxido nítrico (NO), um agente fixador de cor. Feiner (2006) e Damodaran, Parkin e Fennema (2010) relataram ainda que o nitrito contribui para o sabor das carnes curadas, possui ação antioxidante e inibe os clostrídios em carnes maceradas e enlatadas ou curadas.

A cor característica dos produtos curados é resultante da combinação da mioglobina com o óxido nítrico formando o composto nitrosomioglobina (coloração vermelha) que, associado ao calor, é transformado em nitrosohemocromo (coloração rósea) (LEMOS, 2011).

A ação antioxidante do nitrito se dá através da formação de um complexo estável com o íon ferroso (Fe^{2+}), impedindo sua oxidação ao íon férrico (Fe^{3+}) que por sua vez catalisa as reações de oxidação no produto cárneo (LEMOS, 2011). Portanto, é provável que a adição do EDTA também influencie na prevenção das reações de oxidação do produto.

O mecanismo da ação antimicrobiana do nitrito é desconhecido, mas segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2010) há indícios de que ele reage com grupos sulfidril, criando compostos que não são metabolizados por micro-organismos em condições anaeróbias. Feiner (2006) relata que esse é o motivo pelo qual o nitrito ainda é permitido como aditivo alimentar, mas afirma que outros meios como a baixa contagem inicial de micro-organismos e tratamento térmico suficiente apresentam também efeito positivo na vida útil do produto. Caso o mecanismo seja o de reação com grupos sulfidril, a adição de EDTA no *corned beef* não teria influência na ação antimicrobiana do nitrito.

O ferro pode ser encontrado nos alimentos na forma heme e não heme, sendo que 40% a 60% do ferro dos tecidos animais encontram-se na forma não heme. A biodisponibilidade do ferro heme é muito maior que a do ferro não heme (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010).

O grupo heme consiste de um anel protoporfirina ligado ao íon ferroso (Fe^{2+}), denominado grupo prostético. O íon ferro tem seis ligações coordenadas, quatro aos nitrogênios e duas perpendiculares ao anel (FEINER, 2006).

A cor da carne é definida pela concentração e estado de oxidação dos pigmentos heme (mioglobina e hemoglobina). Como a hemoglobina é praticamente toda removida durante a sangria, a mioglobina é o principal pigmento responsável pela cor da carne (SILVEIRA, 2011). Na carne fresca a mioglobina está presente em três formas diferentes: mioglobina reduzida de cor púrpura (Mb),

oximioglobina (MbO₂) de coloração vermelho vivo ou brilhante e com oxigênio ligado, metamioglobina de coloração marrom (MetMb).

Segundo Silveira (2011) durante a trituração dos produtos ocorre incorporação de ar oxigenando os tecidos, fazendo com que na adição do nitrito a oximioglobina seja predominante.

Se a adição do EDTA à formulação do *corned beef* ocorrer juntamente com a mistura seca (sal, açúcar e nitrito) é provável que o ferro proveniente da mioglobina da matriz cárnea seja deslocado para a reação com o agente quelante. Sendo assim, talvez seja necessária a inclusão de uma etapa adicional no preparo da formulação na qual o EDTA seria adicionado posteriormente à adição da mistura seca e homogeneização do produto.

A ação de interesse é aquela que envolve a reação do EDTA com o ferro proveniente da embalagem responsável pela ocorrência da sulfuração negra. O ferro é um elemento de transição e seu estado de oxidação na maioria das formas naturais é +2 (ferroso) ou +3 (férico). Na presença de oxigênio o Fe²⁺ pode ser transformado em Fe³⁺ que hidratado passará por hidrólise progressiva, a fim de gerar o aumento das espécies de hidróxido de ferro. Como essa reação de hidrólise ocorre com facilidade, a concentração de íons férricos livres não ligados é mínima e isso explica sua pouca disponibilidade (DAMODARAN, PARKIN e FENNEMA, 2010).

O resultado da determinação de ferro por ICP-OES mostrou que o *corned beef* em estudo possui em média 28,71 mg.kg⁻¹ com intervalo de variação de 27,55 mg.kg⁻¹ a 29,38 mg.kg⁻¹. Entretanto, como a determinação foi realizada no produto acondicionado em embalagem metálica, não foi possível conhecer a concentração proveniente somente da embalagem. É provável que as concentrações de EDTA avaliadas neste estudo com solução simulante sejam eficientes também no produto, uma vez que a concentração determinada de ferro no produto acondicionado foi aproximadamente 30 mg.kg⁻¹, ou seja, 0,003%.

O propósito da adição do EDTA é que ele se ligue aos íons Fe²⁺ liberados pela corrosão do material metálico antes que eles sejam precipitados na formação

de FeS. Esse sistema apresentou resultado positivo quando da avaliação realizada com solução simulante.

Sendo assim, faz-se necessária a avaliação da adição do EDTA no produto *corned beef* em diferentes concentrações e sua influência nos aspectos de qualidade da cor e segurança alimentar.

5.4 Conclusões

A adição de EDTA na solução simulante nas concentrações de 0,3% e 1,0% evitou que a reação de sulfuração ocorresse, embora as concentrações 0,0025 g.100 g⁻¹ e 0,02 g.100 g⁻¹ deste reagente também avaliadas neste estudo não tenham apresentado os mesmos resultados. Assim, os resultados obtidos indicam a possibilidade de utilização do EDTA como estratégia auxiliar na prevenção da reação de sulfuração negra, porém há necessidade de realização de estudos com produto para determinação da concentração adequada e avaliação de sua influência na ação do nitrito de sódio em relação à cor e à segurança alimentar.

Os resultados também permitiram concluir que a adição do EDTA por si só poderá ser utilizada no controle da sulfuração negra para produtos ricos em aminoácidos sulfurados, não sendo necessária a utilização combinada, por exemplo, com verniz adicionado de zinco.

5.5 Referências

BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprêgo de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 abr. 1965.

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

CASTRO, M. P.; GERSCHENSON, L. N.; CAMPOS, C. A. **Stability of sorbates in the presence of EDTA: effect of pH, packaging material and sequestrant level**. *J. Sci. Food Agric.*, 85: 328–332. 2005.

CHARBONNEAU, James E. Release of hydrogen sulfide and methyl mercaptan from sulfur-containing amino acids: model studies regarding sulfide blackening in food cans. In: **Sulfide black in canned foods**. Washington, D.C.: National Food Processors Association, 1978. Chapter 5, p. 19-24.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2010. 900 p.

DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B. e SARON, E. S. O processo de sulfuração. In: **Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas, SP. CETEA/ITAL, 1999.

DANTAS; S. T.; GATTI, J. B.; DANTAS, F. B. H.; SARON, E. S.; KIYATAKA, P. H. M. Estabilidade de ervilha em conserva em embalagem metálica com baixo revestimento de estanho. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 14, n. 3, p. 249-257, Jul./set. 2011.

DANTAS; S. T.; GATTI, J. B.; DANTAS, F. B. H.; SARON, E. S.; KIYATAKA, P. H. M. Estabilidade de molho de tomate em embalagens metálicas com baixo revestimento de estanho. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 2, p. 110-117, abr./jun. 2012.

DANTAS; S. T.; GATTI, J. B.; DANTAS, F. B. H.; SARON, E. S.; KIYATAKA, P. H. M. Estabilidade de extrato de tomate em embalagens metálicas com baixo revestimento de estanho. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 3, p. 228-236, jul./set. 2012.

DAVIDSSON, L.; KASTENMAYER, P.; HURRELL, R. F. Sodium iron EDTA [NaFe(III)EDTA] as a food fortificant: the effect on the absorption and retention of zinc and calcium in women. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 60, n. 2, p. 231-237, Aug. 1994.

FEINER, G. Colour in fresh meat and in cured meat products. In: _____. **Meat products handbook: practical science and technology**. Boca Raton, FL: CRC; Cambridge, UK: Woodhead, 2006. Chapter 7, p. 142-156.

HEIMBACH, J.; RIETH, S.; MOHAMEDSHAH, F. et al. Safety assessment of iron EDTA [sodium iron (Fe³⁺) ethylenediaminetetraacetic acid]: summary of toxicological, fortification and exposure data. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, n. 1, p. 99-111, Jan. 2000.

HORWITZ, W.; LATIMER JR., G. (Eds.) Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 18th ed. Gaithersburg, Maryland: **AOAC**, 2005. Current Through Revision 3, 2010. cap. 9, met. 999.10, p.16-19.

LEMOS, A. L. S. C. Ingredientes e aditivos no processamento de embutidos cárneos. In: LEMOS, A. L. S. C.; HAGUIWARA, M. M. H.; YAMADA, E. A.

Processamento de embutidos cárneos. 2.ed. rev. amp. Campinas, SP: ITAL/CTC, 2011. p. 48-64.

MINITAB for Windows. Version 16.1.0. [S.l.]: Minitab Inc., 2010.

NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO. **Tabela brasileira de composição de alimentos – TACO.** 4. ed. rev. ampl. Campinas: NEPA/UNICAMP, 2011. 161 p. Disponível em: <http://www.unicamp.br/nepa/downloads/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf?PHPSESSID=b8f2d017fa504c81ac8ac62eacc27c0e>. Acesso em: 17 mar. 2014.

SILVEIRA, E. T. F. Importância da qualidade das matérias-primas cárneas no processamento de embutidos. In: LEMOS, A. S. C.; HAGUIWARA, M. M. H.; YAMADA, E. A. **Processamento de embutidos cárneos.** 2.ed. rev. amp. Campinas, SP: ITAL/CTC, 2011. p. 16-47.

SOLUFEED. Iron in particular. Disponível em: <<http://www.solufeed.co.uk/uk-horticulture/horti-crop-nutrition/iron-in-particular.aspx>>. Acesso em: 27 abr. 2014.

WIJAYANTI, N.; KATZ N.; IMMENSCHUH, S. Biology of heme in health and disease. **Curr Med Chem.** 11(8), 981-6, 2004.

Conclusões Gerais

Os resultados destes estudos realizados para avaliação do efeito do processamento e da embalagem na ocorrência de sulfuração negra em latas de *corned beef* indicaram que a maior camada de estanho total ($5,6 \text{ g.m}^{-2}$) e a condição de cura (normal) apresentaram influência positiva na ocorrência do problema, diferentemente dos defeitos superficiais que apresentaram influência negativa. A utilização de temperaturas de enchimento inferiores a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ reduziu a presença dos pontos pretos e a análise estatística realizada com 95% de confiança não mostrou diferença para os resultados de vácuo nessa temperatura em comparação com as outras, mostrando que para esse produto é possível reduzir a temperatura de enchimento. O binômio $121 \text{ }^\circ\text{C}$ por 80 min de temperatura e tempo de tratamento térmico resultou em maior número de unidades de latas com sulfuração negra. Observou-se ainda que a variabilidade no controle de massa de produto acondicionado na embalagem influencia negativamente na ocorrência do problema.

As latas produzidas com tampas com camada de estanho de $5,6 \text{ g.m}^{-2}$ apresentaram maior exposição do material metálico quando comparadas às tampas com menor estanhagem. Apesar da maior camada de estanho proporcionar melhor recobrimento do aço, se o verniz apresentar melhor desempenho para camadas de estanho menores e for utilizado para as camadas superiores pode apresentar falha na aderência. Embora as tampas com maior camada de estanho tenham apresentado maior exposição do material metálico, provavelmente ela apresentava ainda menor exposição do aço base, uma vez que foi verificado um efeito positivo da camada $5,6 \text{ g.m}^{-2}$ no controle da sulfuração negra. Além disso, o estudo realizado permitiu verificar que a presença da mancha de sulfuração negra estava sempre associada à exposição do aço, nos defeitos superficiais presentes no verniz, sendo que na maioria das latas avaliadas encontrava-se próxima à recavação. Esse fato demonstra que a região de recavação, onde há maior solicitação mecânica do verniz, deve receber maior atenção durante as etapas de desenvolvimento e especificação do verniz, sua

aplicação ao substrato metálico e fechamento da embalagem. Na mancha negra encontram-se presentes compostos de proteínas degradadas, assim como podem estar presentes compostos decorrentes da degradação do nitrito de sódio adicionado ao *corned beef*, confirmando se tratar de uma reação entre os aminoácidos da carne e o ferro da lata. A presença do oxigênio é indesejada e deveria ser controlada através da utilização de espaço livre e vácuo, uma vez que oxigênio acelera os processos de corrosão e oxidação de componentes do produto.

Estudo preliminar da adição de zinco em solução simulante nas concentrações de 10 mg.kg⁻¹ e 50 mg.kg⁻¹ permitiu verificar que apesar de reduzir a ocorrência de manchas de sulfuração em alguns casos a adição de zinco à L-cisteína não se mostrou efetiva no controle da sulfuração. A análise estatística realizada mostrou que o tratamento térmico 125 °C por 65 min combinado a concentração de zinco de 10 mg.kg⁻¹ foi o que apresentou menor incidência de sulfuração na tampa. Em contrapartida, a adição de zinco ao verniz preveniu a reação de sulfuração negra nas latas processadas na posição normal (tampa para cima no cesto da autoclave), mesmo em área conhecidamente com ferro exposto. Sendo assim, os resultados obtidos indicam que a utilização de verniz interno epóxi fenólico com alumínio mais 6% de zinco é uma opção na prevenção da reação de sulfuração negra.

A adição de EDTA em solução simulante nas concentrações de 0,3% e 1,0% evitou que a reação de sulfuração negra ocorresse. Assim, os resultados obtidos indicam a possibilidade de utilização do EDTA como estratégia auxiliar na prevenção da reação de sulfuração negra, porém há necessidade de outros estudos realizados com o produto para determinação da concentração adequada e avaliação de sua influência na ação do nitrito de sódio em relação à cor e à segurança alimentar na carne bovina em conserva.

Sugestões para trabalhos futuros

Primeiramente sugere-se a continuação do presente trabalho através da avaliação do efeito da adição de zinco e EDTA no produto na qualidade global da carne bovina em conserva, assim como a determinação da concentração ideal destes dois aditivos com foco na redução da sulfuração negra.

Considerando-se as possíveis diferenças de composição, processamento, acondicionamento e de comportamento (convectivo ou condutivo) dos produtos sulfurados de baixa acidez, destaca-se a necessidade de expansão do presente trabalho para demais alimentos acondicionados em latas de aço.

Por fim, sugere-se trabalhar nas etapas de produção, acondicionamento e fechamento das latas para minimizar os efeitos causados na exposição do aço base, assim como trabalhar no desenvolvimento de novos revestimentos poliméricos (vernizes), que minimizem o contato de íons de enxofre com o material metálico, melhorando o desempenho da lata.

Dentre as alternativas tecnológicas estudadas no presente trabalho, considero que a adição de zinco ao verniz epóxi fenólico alumínio e a adição do EDTA ao produto são as que apresentam maior possibilidade de serem empregadas com sucesso tanto pela indústria de embalagens metálicas como pelos frigoríficos, haja vista que podem representar baixo investimento sem implicar em grandes mudanças nas etapas de processo. O emprego de camadas de estanho elevadas ou camadas de passivação superiores incorrem em aumento de custo das embalagens, tornando-as cada vez menos competitivas, além de retroceder no que diz respeito ao desenvolvimento das latas.