

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Avaliação do desempenho de latas de folha-de-
flandres por meio da espectroscopia de impedância
eletroquímica e do acompanhamento da estocagem
de palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado.**

Autor : **Eliete Vaz de Faria**

Orientador: **Célia Marina de Alvarenga Freire**

Co-orientador: **Emília Emico Miya Mori**

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2000
S.P. - Brasil

IDADE	BC
CHAMADA:	TIUNICAMP
	F225a
Ex.	
IMBO BC/	42022
IOC.	16-278100
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REC@	R\$11,00
ATA	39108100
CPD	

CM-00145828-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F225a Faria, Eliete Vaz de
Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado / Eliete Vaz de Faria.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadores: Célia Marina de Alvarenga Freire, Emília Emico Miya Mori.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Palmito em conserva. 2. Embalagens. 3. Alimentos enlatados. 4. Corrosão eletrolítica. 5. Espectroscopia de impedância. 6. Alimentos – Avaliação sensorial. I. Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Mori, Emília Emico Miya. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**Avaliação do desempenho de latas de folha-de-
flandres por meio da espectroscopia de impedância
eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de
palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado.**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL D.
TESE DEFENDIDA POR Eliete Vaz de
Farias E APROVADA PEL.
COMISSÃO JULGADORA EM 28/02/2000
Célia Marina de Alvarenga Freire
ORIENTADOR

31/00

Autor: **Eliete Vaz de Faria**
Orientador: **Célia Marina de Alvarenga Freire**
Co-orientador: **Emília Emico Miya Mori**

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Avaliação do desempenho de latas de folha-de-
flandres por meio da espectroscopia de impedância
eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de
palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado.**

Autor: **Eliete Vaz de Faria**

Orientador: **Célia Marina de Alvarenga Freire**

Co-orientador: **Emília Emico Miya Mori**



**Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire
UNICAMP / FEM /DEMA**



**Prof. Dr. Margarita Ballester F. Santos
UNICAMP / Instituto de Física**



**Prof. Dr. Zehbour Panossian
IPT / Laboratório de Corrosão e Eletrodeposição**



**Prof. Dr. Alfredo de Almeida Vitali
ITAL / FRUTHOTEC**



**Prof. Dr. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
UNICAMP / FEM /DEMA**

Campinas, 28 de fevereiro de 2000

Dedicatória:

Ao Ronaldo (in memoriam) e ao Gustavo, dois grandes Homens, Seres Humanos admiráveis, com os quais eu tenho a honra e a felicidade de compartilhar a história da minha vida.

Agradecimentos

Este trabalho não teria sido realizado sem a ajuda de inúmeras pessoas às quais agradeço imensamente:

Ao ITAL / LAFISE pela oportunidade de cumprir esta etapa profissional de tamanha importância, e, em especial, à Margarida Kikuta Barbieri, Coordenadora do LAFISE, e ao Dr. Néelson José Beraquet, Diretor Geral do ITAL na ocasião do início deste trabalho, por todo apoio concedido.

À FAPESP pela concessão do auxílio à pesquisa que viabilizou a execução da parte experimental deste trabalho.

À Profª. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire e à Dra. Emília Emico Miya Mori, que ofereceram, além da necessária orientação técnica, amizade, carinho e experiência de vida cuja importância e valor são de dimensão indescritível.

À toda equipe do LAFISE, à pesquisadora Shirley Berbari e à equipe do FRUTHOTEC um especial agradecimento pela colaboração durante o processamento do palmito pupunha para este estudo. Impossível esquecer a boa vontade de todos (Katumi, Adriana, Valéria,

Ivânia, Sônia, Gina, Dalmo, D. Marli, Márcio, Roseli, Líria, Sr. Artur, Emília, Marghot) que arregaçaram as mangas para ajudar a descascar, cortar e enlatar os palmitos, mostrando a força do trabalho em equipe.

Ao Dr. Jochen Hollaender, pesquisador do *Fraunhofer Institute of Process Engineering and Packaging*, situado em Freising, Alemanha, pela colaboração relativa à aplicação e interpretação da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Ao Katumi Yotsuyanagi, pela atenciosa colaboração na análise estatística dos dados.

À pesquisadora Dilza Mantovani, do Centro de Química e Nutrição Aplicada do ITAL, pela colaboração na determinação de metais dissolvidos no produto.

À Adriana Mauri, técnica do LAFISE/ITAL, e aos bolsistas de Iniciação Científica Elaine da Silva e Rui Toshio Takahashi, um agradecimento especial pela preciosa e criteriosa ajuda que tornou possível a realização deste trabalho simultaneamente a tantos outros compromissos profissionais.

*"E não vos conformeis com este mundo,
mas transformai-vos pela renovação do vosso entendimento,
para que experimenteis qual seja a boa,
agradável e perfeita vontade de Deus" - Paulo
(ROMANOS, 12:2)*

Resumo

FARIA, Eliete Vaz de, *Avaliação do desempenho de latas de folha-de-flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 168p. Tese (Doutorado)

O desempenho de latas de folha-de-flandres com diferentes especificações no acondicionamento de palmito pupunha (*Bactris gasipaes*) foi avaliado por meio da aplicação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e do acompanhamento da estocagem a 35°C e à temperatura ambiente do produto enlatado. Parâmetros físicos, metais dissolvidos no produto, aspecto visual interno das embalagens e a qualidade sensorial do produto foram monitorados durante a estocagem, buscando-se correlacionar o teor de ferro que se incorpora ao produto como consequência dos processos corrosivos que se estabelecem, com a percepção do sabor metálico no produto. Os resultados obtidos permitiram concluir que a EIS é capaz de prever diferenças no desempenho de diferentes especificações de materiais de embalagem no que diz respeito ao teor de metais que se dissolvem e níveis de corrosão que se estabelecem, identificando diferenças nos mecanismos de corrosão que se desenvolvem durante a estocagem. A concentração de ferro no palmito pupunha que causa reconhecimento do sabor metálico foi definida na faixa de 37 mg/kg a 73 mg/kg. Foram obtidas boas correlações entre a qualidade sensorial do produto e o teor de ferro para a estocagem a 35°C, mas não à temperatura ambiente. Nesta condição, o aspecto visual da embalagem torna-se o fator limitante da vida útil do produto.

Palavras Chave

Palmito pupunha, embalagens metálicas, folha-de-flandres, alimento enlatado, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica, *threshold* sensorial, sabor metálico, contaminação com ferro.

Abstract

FARIA, Eliete Vaz de, *Evaluation of the performance of lacquered cans for pupunha hearts of palm (*Bactris gasipaes*) by means of electrochemical impedance spectroscopy and storage tests*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 168p. Tese (Doutorado)

The performance of different tinplate cans for pupunha hearts of palm (*Bactris gasipaes*) was evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and storage tests of the canned product at 35°C and at room temperature. The storage was monitored concerning physical parameters, dissolved metals into the product, internal can corrosion examinations and sensory evaluation of the product, aiming to correlate the iron concentration into the product with the perception of metallic taste. From the obtained results one can conclude that the EIS could inform in advance the different performance of the cans with different material specifications relating to the corrosion level and corrosion mechanisms. The iron concentration in the product that causes a recognition of a metallic taste was defined in the range of 37 mg/kg to 73 mg/kg. Good correlation was found between sensory quality and iron concentration for the storage at 35°C, but not at room temperature, for which the visual appearance resulted from corrosion process become the critical factor.

Key words

Hearts of palm, canned food, tinplate cans, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy, sensory analysis, sensory threshold, metallic taste, iron contamination.

Índice

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	viii
Nomenclatura	xii
1 Introdução	1
2 Revisão de Literatura	
Epectroscopia de impedância eletroquímica	10
Limite de detecção sensorial (<i>threshold</i> sensorial)	30
3 Materiais e Métodos	
Embalagens estudadas	35
Palmito tipo pupunha (<i>Bactris gasipeas</i>)	36
Caracterização das embalagens estudadas	36
Medidas de impedância eletroquímica	37
Processamento do palmito pupunha	41

Avaliação inicial do produto processado	49
Avaliação periódica do produto estocado	
Análises físicas	49
Análises químicas	51
Avaliações visuais quanto a integridade e grau de corrosão das latas	51
Avaliação sensorial	52
Amostragem	52
Análise estatística dos dados	53
Determinação do <i>threshold</i> do sabor metálico causado pela presença de ferro	53
4 Resultados e Discussão	
Caracterização das embalagens estudadas	57
Avaliação inicial do produto processado	61
Avaliação periódica do produto estocado	
Estocagem a 35°C	62
Estocagem à temperatura ambiente	77
Determinação da vida-de-prateleira do palmito pupunha nas diferentes latas	90
Determinação do <i>threshold</i> do sabor metálico causado pela presença de ferro	97
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	102
Correlações estudadas	
Grau de qualidade, sabor metálico e teor de ferro	115
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e teor de ferro	122
Grau de corrosão, revestimento de estanho e teor de ferro	122
Vida útil e revestimento de estanho	123
<i>Threshold</i> do sabor metálico e vida útil	124
5 Conclusões e sugestões para próximos trabalhos	124
Referências Bibliográficas	126

Anexos

Anexo I: Modelo de ficha utilizado na avaliação sensorial do palmito pupunha enlatado.	133
Anexo II: Imagens representativas da condição superficial das áreas críticas das latas sob o filme de verniz ao final da estocagem	135
Anexo III: Espectros completos obtidos por meio da EIS para a região do fundo e da junção corpo-fundo e para as latas cheias antes e após tratamento catódico	138
Anexo IV: Espectros obtidos por meio de testes rápidos de EIS para a região do fundo e da junção corpo-fundo e para as latas cheias antes e após tratamento catódico	142
Anexo V: Espectros completos obtidos por meio da EIS nas medidas a 2-pólos na superfície do corpo das latas antes e após tratamento catódico	147
Anexo VI: Espectros completos obtidos por meio da EIS nas medidas a 2-pólos na superfície do fundo das latas antes e após tratamento catódico	149
Anexo VII: Diagramas de Bode para o ângulo de fase obtidos para as latas cheias após tratamento catódico	153
Anexo VIII: Espectros de impedância relativos ao teste de imersão da Lata 3	155
Anexo IX: Espectros de impedância relativos ao teste de imersão da Lata 4	162

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples	11
2.2	Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples	11
2.3	Circuito equivalente para um metal revestido	12
2.4	Circuito equivalente para um metal revestido com processo de corrosão controlado por difusão	12
2.5	Diagramas de Nyquist típicos para as principais etapas do comportamento de um metal revestido durante a imersão em um eletrólito	13
2.6	Exemplos de Diagramas de Bode e Nyquist característicos de alguns circuitos equivalentes representativos de sistemas experimentais	15
2.7	Circuito equivalente relativo ao revestimento orgânico sem defeito	17
2.8	Circuito equivalente relativo ao revestimento orgânico com defeitos	17
2.9	Diagrama de Nyquist característico da corrosão superficial da folha-de-flandres	18
2.10	Diagrama de Nyquist característico para corrosão nos poros do revestimento de estanho	18
2.11	Diagrama de Nyquist característico para pequena área não corroída	18
2.12	Diagrama de Nyquist característico para corrosão total, com superfície escurecida	18
2.13	Circuito equivalente para o sistema metal revestido – eletrólito	19
2.14	Diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 2.13 quando Z representa uma impedância de Warburg	20

2.15	Diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 2.13 quando Z representa uma resistência e uma capacitância	20
2.16	Circuito equivalente para uma lata com material envernizado danificado	22
2.17	Diagrama de Bode para simulação do circuito equivalente da Figura anterior	23
2.18	Esquema elétrico para a folha-de-flandres em meio cítrico 0,5%	24
2.19	Circuitos equivalentes para o sistema metal/verniz/eletrolito em diferentes tempos de ensaio	26
2.20	Diagrama de Bode derivado do circuito equivalente proposto obtido por meio do ajuste ao modelo sensível ao ângulo de fase de um espectro relativo a uma superfície metálica envernizada	28
3.1	Configuração utilizada nas medidas eletroquímicas a 2-pólos	39
3.2	Curvas de acidificação características das matérias primas utilizadas	44
3.3	Etapas básicas do processamento de palmito pupunha em conserva	50
3.4	Esquema de apresentação das amostras para determinação de <i>threshold</i> sensorial, incluindo uma amostra de referência ($R(j)$) e três amostras apresentadas em ordem aleatória ($X(i,j)$), onde $i = 0, 1, e 2$ para cada uma das três linhas ($j = 1, 2, 3$)	56
4.1	Histograma de distribuição em frequência da corrente elétrica medida no ensaio eletroquímico para avaliar a porosidade do verniz aplicado nas latas estudadas	60
4.2	Variação do nível de vácuo nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem a 35°C	62
4.3	Valores médios obtidos na determinação da luminosidade (L_{Hunter}) do palmito durante a estocagem a 35°C	64
4.4	Valores médios obtidos na determinação da intensidade de vermelho ($-a_{Hunter}$) do palmito durante a estocagem a 35°C	64
4.5	Valores médios obtidos na determinação da intensidade de amarelo (b_{Hunter}) do palmito durante a estocagem a 35°C	65
4.6	Variação dos teores de ferro (a) e estanho (b) dissolvidos no palmito acondicionado nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem a 35°C	66
4.7	Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do corpo das latas ao longo da estocagem a 35°C	74

4.8	Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da tampa das latas ao longo da estocagem a 35°C	74
4.9	Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do fundo das latas ao longo da estocagem a 35°C	75
4.10	Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da região de solda das latas ao longo da estocagem a 35°C	75
4.11	Variação do nível de vácuo nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem à temperatura ambiente	77
4.12	Valores médios obtidos na determinação da luminosidade (L_{Hunter}) do palmito durante a estocagem à temperatura ambiente	78
4.13	Valores médios obtidos na determinação da intensidade de vermelho ($-a_{\text{Hunter}}$) do palmito durante a estocagem à temperatura ambiente	79
4.14	Valores médios obtidos na determinação intensidade de amarelo (b_{Hunter}) do palmito durante a estocagem à temperatura ambiente	79
4.15	Variação dos teores de ferro (a) e estanho (b) dissolvidos no palmito acondicionado nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem à temperatura ambiente	81
4.16	Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do corpo das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente	88
4.17	Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da tampa das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente	88
4.18	Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do fundo das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente	89
4.19	Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da região de solda das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente	89
4.20	Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 1 ao longo da estocagem a 35°C	92
4.21	Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 2 ao longo da estocagem a 35°C	93
4.22	Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e	

grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 3 ao longo da estocagem a 35°C	94
4.23 Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 4 ao longo da estocagem a 35°C	95
4.24 Diagramas de Bode obtidos para a área do fundo e junção corpo-fundo (a) e Latas 1, 2 e 3 cheias antes do tratamento catódico (b) e Lata 4 nestas condições e após tratamento catódico (c)	104
4.25 Diagramas de Bode para o módulo de impedância, obtidos nas medidas superficiais a 2-pólos no corpo das latas antes e após o tratamento catódico	106
4.26 Diagramas de Bode obtidos nas medidas superficiais a 2-pólos no corpo das latas após o tratamento catódico	107
4.27 Diagramas de Bode para o ângulo de fase, obtidos para as Latas 3 e 4 cheias após o tratamento catódico, evidenciando diferentes valores para a frequência de corte a 60°	108
4.28 Variação do potencial de equilíbrio durante a avaliação do desempenho da Lata 3 e da Lata 4 frente ao teste de imersão	112
4.29 Diagramas de Bode para o módulo de impedância, obtidos para as Latas 3 e 4 após 72 h, 504 h e 720 h de imersão	113
4.30 Diagramas de Bode para o ângulo de fase, obtidos para as Latas 3 e 4 após 72 h, 504 h e 720 h de imersão	114
4.31 Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,6551$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,9182$ (b) para a Lata 1 estocada a 35°C	116
4.32 Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,9150$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,8198$ (b) para a Lata 2 estocada a 35°C	117
4.33 Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,6522$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,8869$ (b) para a Lata 3 estocada a 35°C	118
4.34 Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,8453$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,7128$ (b) para a Lata 4 estocada a 35°C	119
4.35 Correlação obtida entre o teor de estanho o grau de qualidade ($r = 0,7842$) para a Lata 4 estocada a 35°C	120

Lista de Tabelas

1.1	Exemplos de alimentos enlatados com diferentes susceptibilidade à alteração de sabor em relação ao teor de ferro dissolvido (HOLLAENDER & SEDLMAYR, 1989)	05
2.1	Circuito equivalente para ajuste sensível ao ângulo de fase de espectros EIS de acordo com HOLLAENDER <i>et al</i>	28
3.1	Escala descritiva utilizada para avaliação da aderência dos vernizes por meio do ensaio da fita adesiva	38
4.1	Valores médios obtidos na determinação da camada seca de verniz das latas estudadas (g/m^2)	58
4.2	Valores médios obtidos na avaliação da porosidade do verniz das latas estudadas (número de poros observados visualmente)	58
4.3	Valores médios obtidos na avaliação da porosidade do verniz das latas estudadas pelo método eletroquímico (mA/lata)	59
4.4	Valores médios obtidos na determinação da camada de estanho das latas estudadas (g/m^2)	59
4.5	Valores médios obtidos nas determinações de vácuo e pH para controle dos processamentos efetuados	61

4.6	4.6. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 60 dias	68
4.7	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 120 dias	68
4.8	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 180 dias	69
4.9	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 240 dias	69
4.10	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 300 dias	70
4.11	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 360 dias	70
4.12	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 420 dias	71
4.13	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 450 dias	71
4.14	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 480 dias	72
4.15	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 510 dias	72
4.16	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 540 dias	73
4.17	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 570 dias	73
4.18	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 75 dias	82
4.19	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 135 dias	82

4.20	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 195 dias	83
4.21	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 255 dias	83
4.22	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 315 dias	84
4.23	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 375 dias	84
4.24	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 435 dias	85
4.25	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 495 dias	85
4.26	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 525 dias	86
4.27	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 555 dias	86
4.28	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 585 dias	87
4.29	Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 660 dias	87

4.30	Equações relativas à regressão linear dos valores obtidos para o grau de qualidade do palmito pupunha acondicionado nas latas estudadas e estimativa de vida-de-prateleira do produto com base nos valores de grau de qualidade para a estocagem a 35°C	91
4.31	Correlações entre os resultados de avaliação sensorial dos sabores metálico e estranho com o grau de qualidade ao longo da estocagem	96
4.32	Valores relativos às concentrações de ferro desejadas nas amostras de palmito pupunha preparadas, quantidade sulfato ferroso heptahidratado adicionada e concentração de ferro medida	98
4.33	Valores da estatística F obtidos na análise de variância a dois fatores (amostra e repetição) dos dados de avaliação de amostras de água adicionadas de 0, 3, 6 e 12 mg de ferro/kg por 13 julgadores com quatro repetições	99
4.34	Diferenças entre as amostras de palmito pupunha adicionadas de ferro e a amostra controle codificada (sem adição) entre os grupos: valores da estatística F obtidos da análise de variância segundo o delineamento experimental utilizado	100
4.35	Valores médios normalizados obtidos para cada amostra de palmito pupunha adicionada de ferro e resultados do teste <i>t de Student</i> usados em duas etapas simultâneas de comparação pareada das diferenças entre as médias obtidas para determinação do <i>threshold</i> de sabor metálico	101
4.36	Valores individuais obtidos a partir do ajuste ao modelo de HOLLAENDER <i>et al</i> (1992) para a capacitância não ideal (C) e coeficiente de dissipação (-a) correspondente verniz afetado, frequência de corte para os ângulos de fase 45 e 60° após tratamento catódico e metais dissolvidos com correção para as diferentes partes das latas	110
4.37	Valores mais representativos obtidos a partir do ajuste ao modelo de HOLLAENDER <i>et al</i> (1992) para a capacitância (C) e coeficiente de dissipação (-a) do verniz intacto para as condições experimentais utilizadas, com correção em relação às áreas avaliadas para obtenção de valores comparáveis e desvio em relação aos valores calculados	111

Nomenclatura

Letras latinas

- C_c - capacitância do verniz intacto
- C_d - capacitância da reação faradaica
- C_{dl} - capacitância da dupla camada elétrica
- C_p - capacitância do verniz encharcado
- d - espessura do verniz
- f_c - “break point frequency” ou frequência de corte
- f_B - “break point frequency” ou frequência de corte
- R_p – resistência do verniz intacto
- R_p – resistência à polarização
- R_{p0} – resistência do poro
- R_p – resistência à polarização
- R_t – resistência à transferência de cargas
- R_Ω – resistência ôhmica
- R_e, R_s ou R_0 – resistência da solução
- $|Z|$ - módulo de impedância
- Z_{if} - impedância na interface metal-revestimento
- W - impedância de Warburg

Letras gregas

ε - constante dielétrica

ε_0 – permissividade do vácuo

$\varepsilon\hat{\rho}$ - constante dielétrica relativa do verniz

Abreviações

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica

ECS – eletrodo de Calomelano saturado

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Capítulo 1

Introdução

Embalagens metálicas são utilizadas no acondicionamento de alimentos há mais de um século. Durante muitos anos representaram a principal alternativa para disponibilidade dos mais diversos alimentos na época de entre-safra com a vantagem de não necessitar condições especiais de estocagem, garantindo a qualidade do produto no mínimo por um ano armazenado à temperatura ambiente. O enlatamento é ainda hoje um dos processos de maior uso na preservação de produtos alimentícios apesar do grande número de alternativas tecnológicas que, continuamente, têm sido desenvolvidas.

A lata preenche satisfatoriamente as funções básicas da embalagem, contendo o alimento e protegendo-o dos fatores extrínsecos de deterioração durante a estocagem, quais sejam, oxigênio, luz e microrganismos.

Entretanto, em decorrência do contato embalagem/produto alimentício, sempre existe a possibilidade de interação entre ambos. Tratando-se do enlatamento de alimentos ácidos esta interação é caracterizada pela dissolução dos metais que constituem a embalagem, principalmente ferro e estanho uma vez que a folha-de-flandres ainda é o material metálico mais utilizado, e pela

evolução de hidrogênio como resultado do processo corrosivo que se estabelece. Assim, como todo o material nas mais diversas áreas de aplicação, também a embalagem metálica tem seu tempo de vida útil definido pelas possíveis reações com o meio de contato.

Existem na literatura técnica especializada várias definições para a vida útil de alimentos enlatados, também chamada “vida-de-prateleira” devido à tradução do termo “shelf-life” usado internacionalmente. De modo geral, esta vida útil pode ser definida como o período de tempo durante o qual o produto alimentício mantém aceitáveis suas características sensoriais (cor, sabor e consistência) e seu valor nutricional sem que haja perda da integridade da embalagem.

Os fatores determinantes da vida útil de alimentos enlatados variam de acordo com as características do produto e da embalagem. Entre eles, um dos mais importantes foi durante muitos anos a concentração de estanho e chumbo presentes nos alimentos, sendo definidos pela legislação brasileira em vigor os teores máximos aceitáveis de 250 ppm de estanho em qualquer alimento (ABIA, 1978) e de 0,4 ppm a 2 ppm de chumbo dependendo do alimento (DINAL, 1990). Com os avanços tecnológicos verificados ambos os limites perderam sua importância como determinantes da vida útil de alimentos enlatados: o chumbo devido à substituição das latas com solda lateral à base de liga estanho/chumbo pelas latas soldadas eletricamente e o estanho devido à tendência em utilizar latas totalmente envernizadas internamente. Dessa forma outros parâmetros cresceram em importância, tornando-se mais relevante a manutenção das características sensoriais dos alimentos.

As latas não envernizadas, chamadas latas brancas, são ainda utilizadas em vários países para acondicionar uma classe específica de alimentos ditos “pouco agressivos”, embora naturalmente ácidos ou acidificados por razões tecnológicas ligadas à conservação do produto. Estes alimentos são considerados pouco agressivos por se beneficiarem com a presença de estanho dissolvido para manutenção de suas características sensoriais, principalmente a cor (MARSAL, 1976). Como exemplo deste tipo de alimento pode-se citar o cogumelo, abacaxi, pêra, aspargo, palmito e pêssago, entre outros. Em ausência do estanho estes vegetais sofrem um escurecimento, sendo, porém muito sensíveis à presença de ferro, o qual altera o sabor e acelera o escurecimento.

Embora o efeito benéfico do estanho sobre a manutenção da qualidade de vários produtos tenha sido comprovado experimentalmente por vários pesquisadores (BOGESS, 1974; MADI *et al*, 1977 e 1978) ainda não foi elucidado o mecanismo de atuação dos íons de estanho como inibidor das reações que causam escurecimento, existindo algumas hipóteses.

Entretanto, em função do custo crescente do estanho e ainda visando minimizar os processos corrosivos nas embalagens metálicas, é cada vez menor o uso de latas brancas.

Com o uso de latas envernizadas a interação produto-embalagem ocorre principalmente através das discontinuidades do revestimento orgânico, passando a ser de maior interesse o teor de ferro dissolvido no alimento, o qual além de participar em certas reações de escurecimento de determinados alimentos, pode alterar o sabor característico do produto ao conferir-lhe sabor metálico.

Em termos de legislação e controle toxicológico, não há limites para a concentração de ferro em alimentos, sabendo-se que a sensibilidade do alimento em relação à possibilidade de alteração de sabor devido à presença de íons de ferro varia de produto a produto e que o potencial de migração destes íons depende também das características da folha-de-flandres utilizada e da qualidade do envernizamento aplicado.

Encontram-se publicados inúmeros trabalhos relacionados à determinação dos teores de estanho e ferro em alimentos enlatados durante curtos períodos de estocagem ou visando a determinação da vida útil do produto. Entretanto, poucos relacionam diretamente o teor de metais dissolvidos à qualidade do alimento.

GREGGER & BAIER (1981) determinaram o teor de estanho e ferro após estocagem por quatro meses à temperatura ambiente e após guardar por uma semana na geladeira as latas abertas adquiridas no mercado dos seguintes produtos: suco e molho de maçã, feijão, chucrute, suco de tomate, sopa de queijo, suco de pomelo, suco de laranja, suco de abacaxi e molho de tomate. As latas estudadas eram total ou parcialmente envernizadas, o que, naturalmente, influenciou diretamente o teor de metais que se dissolveram. Nenhuma referência é feita quanto à qualidade sensorial dos produtos ao final do estudo.

BALDINI *et al* (1983) acompanharam o teor de estanho, ferro e chumbo em latas contendo carne em gelatina, ervilha e pêssego durante 24 meses de estocagem à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) e verificaram que o teor de ferro sofreu um aumento homogêneo da ordem de 7 mg/kg a 10 mg/kg após a estocagem dos três produtos. Nenhuma referência é feita quanto à qualidade sensorial dos produtos ao final do estudo.

BÖRÖCZ-SZABÓ (1980) procurou estabelecer o efeito dos produtos de corrosão do aço-carbono utilizado nas indústrias de alimentos na qualidade sensorial de alimentos líquidos, além de determinar o efeito sensorial da adição de sais ferrosos e férricos (cloretos e sulfatos) quando adicionados em diferentes concentrações em água, sucos de frutas, leite, cerveja, vinho e licores. Não foi estudado o efeito de íons de ferro dissolvidos durante a estocagem dos produtos. O autor concluiu que, entre os produtos estudados, os sucos foram os menos sensíveis à alteração sensorial pela adição dos íons de ferro, sendo o vinho e o licor de pêra de média sensibilidade, enquanto a cerveja e o leite são os mais sensíveis. O efeito dos íons de ferro II e ferro III diferiu substancialmente independentemente dos ânions presentes.

HOLLAENDER & SEDLMAYR (1989) realizaram um amplo estudo visando avaliar as alterações específicas decorrentes da natureza do alimento, a sensibilidade sensorial dos alimentos enlatados com relação a absorção de ferro e os parâmetros que influenciam a transferência de ferro quando do uso de latas de folha-de-flandres envernizadas para o acondicionamento do alimento. Segundo estes autores o aparecimento de um sabor metálico mais ou menos expressivo deve ser atribuído em primeiro lugar à presença do ferro II. Entre os produtos avaliados, concluíram que a vida útil é definida por alterações intrínsecas e não pela migração de metais para os seguintes alimentos enlatados: sopa de tomate, ravioli, sopa de galinha, sopa de fígado, ervilha, cenoura, repolho roxo, sopa de lentilha, sopa de ervilha, chucrute e sopa de feijão, para os quais a vida útil determinada variou de um ano e meio a 4 anos. Como no trabalho de BÖRÖCZ-SZABÓ (1980), estes autores também classificaram os alimentos estudados quanto a alta, média e baixa sensibilidade ou susceptibilidade de alterações de sabor devido à presença de ferro dissolvido, apresentando os dados reproduzidos na Tabela 1.1 relativos aos limites mínimos de detecção de ferro. Foi ainda estabelecida neste trabalho uma relação matemática entre a qualidade de lata definida pela “porosidade do fundo da lata”, segundo metodologia desenvolvida pelos autores, e o potencial de migração de ferro.

Tabela 1.1. Exemplos de alimentos enlatados com diferentes susceptibilidade à alteração de sabor em relação ao teor de ferro dissolvido (HOLLAENDER & SEDLMAYR, 1989).

Susceptibilidade de alteração de sabor	Produto	Teor de ferro que causa sabor metálico definido (mg/kg)
Alta	Cerveja	0,3-1,5
	Purê de maçã	15-20
Média	Sopa de feijão	25-30
	Cenoura	30-35
	Feijão Branco	40-45
Baixa	Salsicha	50-60
	Chucrute	55-65
	Beterraba	60-70

O trabalho de HOLLAENDER & SEDLMAYR (1989) é de qualidade inquestionável e contém informações valiosíssimas. Entretanto os dados nele contidos pouco podem ser estendidos à realidade brasileira no que tange aos tipos de produtos enlatados consumidos no país, à qualidade das latas utilizadas e a flutuação da temperatura ambiente durante o ano ou em diferentes regiões de comercialização. Para maior clareza, vale mencionar que as latas eletrossoldadas produzidas na Alemanha, país de origem do trabalho, a região soldada, onde o aço fica desprovido do revestimento de estanho, é protegida por vernizes em pó que apresentam porosidade praticamente nula, enquanto no Brasil somente um fabricante dispõe de tecnologia na produção deste tipo de lata, mesmo assim em folha cromada e não folha-de-flandres, com aplicação mais restrita. A grande maioria das latas produzidas no Brasil têm a região eletrossoldada protegida por vernizes líquidos aplicados geralmente por aspersão que conferem somente uma proteção parcial quanto ao contato alimento-aço e reações decorrentes.

CICHON & KOLER (1991) estudaram o efeito da contaminação de estanho e ferro em derivados de frutas enlatadas buscando correlacionar os aspectos da migração dos metais com as alterações sensoriais e físico-químicas dos produtos. Foram avaliadas com intervalos de 3 meses

durante 15 meses de estocagem a $(291 \pm 2)^\circ\text{K}$ ($\sim 18^\circ\text{C}$) as características de compota de morango, groselha (*blackcurrants*) e cereja acondicionadas em latas com diferentes sistemas de envernizamento. Os resultados mostraram que tanto o produto quanto o envernizamento influenciaram os parâmetros estudados; para a groselha a migração de estanho e ferro e a degradação da antocianina foram ligeiras até 6 meses de estocagem, aumentando marcadamente a partir de então; para as compotas de morango e de cerejas as alterações foram graduais até o final do estudo exceto para o teor de ferro, o qual aumentou significativamente em 3 das 4 latas estudadas após os 6 meses de estocagem. Em todos os casos a perda de vitamina C foi considerável nos primeiros 6 meses, a partir do que se tornou bem mais lenta. Os parâmetros mais susceptíveis a alteração segundo os autores foram o teor de vitamina C e de antocianina.

Buscando informações sobre palmito enlatado, são encontrados em literatura 20 trabalhos, dos quais somente 2 não foram realizados por pesquisadores do Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL. Entre os 18 trabalhos publicados pelo ITAL, 2 abordam exclusivamente as características sensoriais deste produto, 2 relacionam o material de embalagem com a qualidade do produto e os demais dizem respeito ao processo de elaboração da conserva.

FERREIRA *et al* (1976) efetuaram um estudo comparativo das características físicas, químicas e sensoriais de três espécies de palmito enlatado (*Euterpe edulis Mart* (Juçara), *Euterpe oleracea Mart* (Açaí) e *Syagrus oleracea* (guariroba)) após 1, 3 e 6 meses de armazenamento. Verificaram que a maioria dos defeitos que mais prejudicou a aparência do palmito é passível de controle durante o processamento e que somente o palmito guariroba não foi aceito quanto ao sabor.

MADI *et al* (1978) avaliaram comparativamente o efeito das principais embalagens utilizadas para palmito industrializado na qualidade do produto em termos de alteração do aspecto de embalagem, dos teores de ferro e estanho, da cor e sabor, entre outros parâmetros, durante 360 dias de estocagem a 23°C . Foram estudadas uma embalagem de vidro e quatro tipos de latas, cuja variação principal relacionava-se à característica do material do corpo das latas, sendo também variáveis as características das tampas e fundos. Os resultados obtidos em termos de migração de ferro para o produto ao final do estudo não foram relacionados em nenhum momento à qualidade sensorial medida. Neste sentido, foi apenas concluído que após um

determinado tempo de estocagem quando o teor de estanho dissolvido é de 190 mg/kg na lata A (lata branca), existe preferência para este tipo de embalagem, conforme previsto na literatura em função das características do produto, classificado como “pouco agressivo”. O trabalho destes autores representa uma importante evidência experimental da teoria anteriormente descrita em literatura (MARSAL, 1976).

ZOHN & LANGENBEIN (1986) determinaram o teor de ferro e estanho em produtos enlatados importados de outros países, entre os quais broto de bambu, abacaxi e palmito, durante 12 meses de estocagem. Para o palmito foi observado um aumento maior no teor de ferro do que no de estanho, não tendo sido feito nenhum comentário quanto à qualidade sensorial do produto.

MORI *et al* (1989) estabeleceram como principais parâmetros de avaliação sensorial da qualidade do palmito enlatado a cor, uniformidade, presença de defeitos, aspecto da salmoura, aparência geral, odor e sabor característicos, maciez, fibrosidade, gosto ácido e presença de sabores estranhos. Cada um destes parâmetros foi descrito, estabelecendo-se para cada um critérios de qualidade aceitáveis e tendo sido incluído entre os possíveis sabores estranhos o sabor metálico.

LAWLESS *et al* (1993) avaliaram as propriedades sensoriais de quatro variedades de palmito enlatado e de uma variedade do produto fresco, definindo os termos sensoriais importantes para a caracterização da textura, sabor e aroma no mercado e verificando a aceitabilidade do produto por consumidores dos EUA. Segundo estes autores são necessários trabalhos adicionais para verificar as tendências das características sensoriais em função das diferentes espécies existentes, além de estudos de vida-de-prateleira para definição das alterações sensoriais que ocorrem durante a estocagem do produto.

DANTAS *et al* (1993) determinaram a vida útil do palmito acondicionado em dois tipos de latas produzidos com folha-de-flandres com 11,2 g/m² nominais de estanho, envernizamento duplo do corpo, tampa e fundo e com dois diferentes vernizes líquidos aplicados como proteção à eletrossolda. As temperaturas de estocagem estudadas foram 23^oC e 35^oC. A avaliação sensorial realizada indicou a rejeição do produto aos 390 dias de estocagem a 35^oC para ambas as latas estudadas e após 660 dias de estocagem a 23^oC, sendo a textura e o desenvolvimento de sabores

estranhos descritos como amargo ou metálico os principais parâmetros de rejeição. Em termos de ferro dissolvido no produto, os resultados apresentados graficamente indicaram grande dispersão nos valores obtidos, tendo sido encontradas latas contendo até em torno de 50 mg/kg de ferro na estocagem de 35^oC. Não foi estudada nenhuma correlação entre o sabor metálico descrito e o teor de metais dissolvidos.

Concluindo, os dados disponíveis em literatura a cerca do efeito sensorial da migração de ferro da embalagem para o produto enlatado durante a estocagem são restritos aos produtos, nível de qualidade e condições de estocagem específicas dos países de origem das pesquisas realizadas, não refletindo a realidade e os interesses associados a produtos tipicamente brasileiros, entre os quais o palmito.

As pesquisas realizadas com palmito enlatado no Brasil até o momento ou não refletem a atualidade em termos de tipo e qualidade da lata em uso ou não abordam o aspecto fundamental de interação embalagem-produto e sua conseqüente migração de ferro para o produto. Deve ser considerada a tendência comercial em reduzir o revestimento de estanho da folha-de-flandres e de uso de camada única de verniz, definida por razões econômicas que visam a competitividade da embalagem metálica no mercado.

Portanto, é de interesse tecnológico e científico o estudo do efeito da migração de ferro na qualidade sensorial deste produto enlatado de grande consumo interno e exportado para diversos países, definindo-se os limites mínimos perceptíveis e sua relação com a vida útil do produto. Como a vida útil de um alimento enlatado é definida por parâmetros de qualidade nem sempre facilmente medidos, buscar-se-á correlacionar a qualidade sensorial com o aspecto interno da lata e métodos instrumentais, notadamente a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), para avaliação da interação lata-produto.

Quanto ao tipo de palmito estudado, optou-se por avaliar o produto obtido a partir da palmeira de pupunha (*Bactris gasipaes*), considerado na época de definição deste trabalho como o palmito do futuro principalmente por se tratar de uma palmeira cultivada que deveria substituir o extrativismo associado aos outros tipos de palmito, principalmente porque o Juçara, que já representou 100% da oferta interna, está praticamente extinto e o Açaí, que responde por algo em

torno de 80% da oferta, segue o mesmo caminho (CANABRAVA FILHO, 1997). De fato esta tendência vem se confirmando ao longo dos anos e o rápido crescimento, a produção de filhotes (perfilamento), a rusticidade e alta sobrevivência no campo têm sido apontadas como as principais vantagens do cultivo da pupunheira para a produção de palmito. Assim, esta variedade tem sido pesquisada por produzir um palmito de boa qualidade em curto espaço de tempo: enquanto os palmitos do gênero *Euterpe* (Juçara, Açai) demoram entre 10 e 15 anos para produzir e não perfilham após o corte, a pupunha tem ciclo inicial de 17 a 18 meses com os cortes seguintes acontecendo com 9 meses e com produção até 20 anos (PUPUNHA..., 1999).

Pelo exposto, os objetivos do presente estudo são apresentados a seguir:

- estudar os processos corrosivos decorrentes da interação embalagem-produto no caso do palmito pupunha enlatado e conseqüências quanto aos aspectos de teor de ferro incorporado ao produto, detecção de sabor metálico e alterações visuais internas na lata durante a estocagem e suas correlações com a vida útil do alimento;
- determinar o *threshold* (limite mínimo de percepção sensorial) do ferro em palmito pupunha e verificar se o mesmo é alcançado durante o estudo de vida útil do palmito acondicionado em latas de folha-de-flandres com três revestimentos nominais de estanho diferentes (8,4 g/m², 5,6 g/m² e 2,8 g/m²) e verniz interno tipo epóxi-fenólico, além de uma lata de folha-de-flandres com revestimento de estanho 5,6 g/m² com verniz tipo poliéster pigmentado branco;
- estudar a correlação entre o teor de ferro que se dissolve no produto e as características protetoras do verniz medidas por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);
- avaliar o efeito da redução da camada de estanho da folha-de-flandres na vida útil do palmito enlatado considerando os sistemas de envernizamento atualmente em uso (verniz epóxi-fenólico e poliéster pigmentado branco).

Capítulo 2

Revisão da literatura

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

MONTANARI *et al* (s.d.) apresentaram uma interessante revisão sobre a teoria da espectroscopia de impedância eletroquímica com ênfase à aplicação em estudos de metais revestidos, como resumidamente apresentado a seguir.

Em um sistema constituído de uma resistência e componentes reativos (capacitivo e/ou indutivo), ao qual uma voltagem senoidal com determinada frequência é aplicada, um vetor complexo é definido como impedância elétrica: $Z = R + jX$, onde R é a resistência ôhmica, X é a reactância e j é a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$).

A impedância pode ser definida para qualquer sistema químico caracterizado por uma relação corrente-potencial em estado estacionário. Para maioria das interfaces eletrodo-eletrólito, a voltagem é medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, incluindo a queda ôhmica. Um sinal senoidal $\Delta V(t)$ pode ser aplicado ao longo da curva potencial-corrente (I_o, V_o). Se ΔV é pequeno o suficiente para manter a faixa linear da curva, ΔV e ΔI seguem um comportamento senoidal em função do tempo. Em cada frequência (f) a amplitude de $Z = \Delta V / \Delta I$

e o ângulo de fase entre $\Delta V(t)$ e $\Delta I(t)$ são determinados. Z e f representam o módulo e a diferença de fase da impedância complexa, respectivamente:

$$Z_f = |Z|_{e^{j\phi}} = \text{Re}(f) + \text{Im}(f)$$

A variação de Z em função da frequência pode ser plotada em um plano complexo como o Diagrama de Nyquist (Figura 2.1), em termos de sua parte real e parte imaginária ou na forma do Diagrama de Bode (Figura 2.2), em termos do logaritmo do módulo de impedância em função da frequência. Então, a impedância é uma função da frequência e da voltagem DC de polarização.

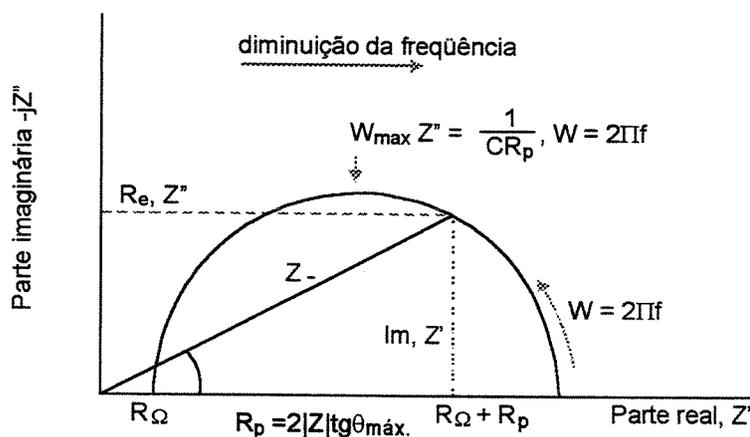


Figura 2.1. Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).

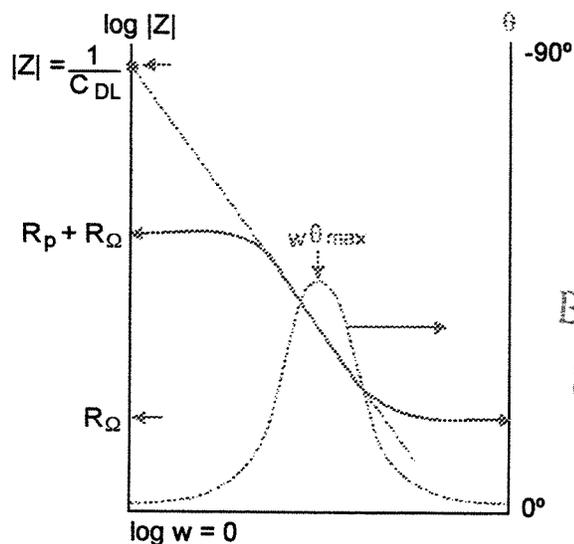
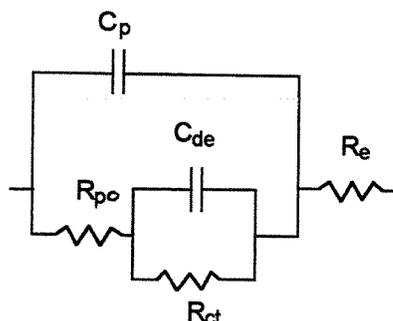


Figura 2.2. Diagrama de Bode para um sistema eletroquímico simples (APPLICATION NOTE AC1, 1989).

Visando avaliar a variação de impedância em uma célula eletroquímica com a frequência, é razoável considerar um circuito equivalente hipotético, isto é, a combinação de elementos de um circuito elétrico, a qual apresenta uma resposta similar ao do sistema em estudo. Se o circuito consistir de um metal revestido por um filme orgânico, o circuito equivalente pode ser representado pelo circuito de Figura 2.3.



R_e = resistência do Eletrólito

R_{po} = resistência do poro devido à penetração do eletrólito

C_p = capacitância da camada de verniz intacto

R_{ct} = resistência à transferência de cargas = resistência à corrosão do metal em ausência de processo de difusão

C_{de} = capacitância da reação faradaica na interface metal/eletrólito.

Figura 2.3. Circuito equivalente para um metal revestido (MONTANARI *et al*, s.d.).

Uma modificação do modelo leva em conta a possibilidade de um processo de corrosão controlado por difusão pela inserção de uma impedância de Warburg (Z_w) em série com a resistência de transferência de carga (Figura 2.4). Informação sobre o revestimento orgânico e seu desempenho pode ser obtida pela configuração do diagrama de impedância obtido após imersão da amostra. Como regra, o comportamento do verniz pode ser monitorado através de cinco diferentes etapas no diagrama de Nyquist, como mostra a Figura 2.5 e é discutido adiante.

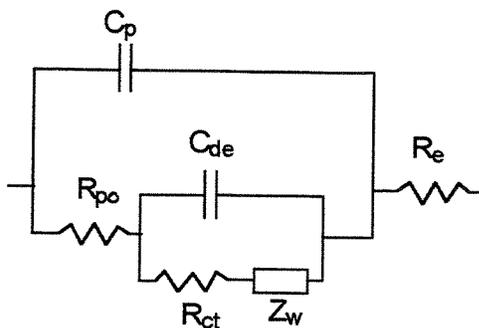


Figura 2.4. Circuito equivalente para um metal revestido com processo de corrosão controlado por difusão (MONTANARI *et al*, s.d.).

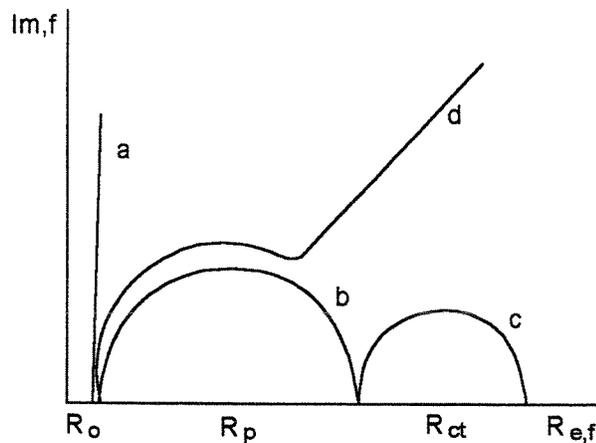


Figura 2.5. Diagramas de Nyquist típicos para as principais etapas do comportamento de um metal revestido durante a imersão em um eletrólito (MONTANARI *et al*, s.d.).

No 1º estágio (curva a) o gráfico é caracterizado por pequenas curvaturas (comportamento capacitivo com alto valor de Z), o que indica boas propriedades isolantes; com o aumento do tempo de imersão, a curvatura aumenta devido à penetração de íons no revestimento e perda de resistência. No 3º estágio, outro semi-círculo forma-se, caracterizado pela crescente diminuição da resistência. Então uma cauda se forma, devido a impedância de Warburg: aqui o processo é controlado por difusão. Finalmente o diagrama tende a uma linha reta com 45°: a impedância é pequena e os defeitos físicos do filme podem ser agora detectados.

A tendência geral, entretanto é ter um aumento na capacitância e diminuição da resistência com o tempo, que causa danos ao revestimento. De fato, um aumento na capacitância indica penetração contínua de água, o que é perigoso quando as propriedades isolantes devem ser mantidas. Por outro lado, uma diminuição de resistência pode estar associada com um aumento das áreas ativas no metal.

A medida de impedância do eletrodo aplicado a tratamentos superficiais de metais oferece indicações úteis a respeito da presença de microdefeitos ou porosidade de um filme orgânico, sobre adsorção de eletrólito pelo revestimento e sua solubilidade, degradação, aderência; é possível definir o efeito de tratamentos de limpezas na reatividade da superfície metálica e caracterizar comportamentos dielétricos de filmes de passivação.

As dificuldades em interpretar resultados experimentais têm sido contornadas pela investigação das alterações de valores experimentais com tempo e comparando materiais que têm comportamento conhecido.

A instrumentação para aplicação de técnicas de impedância requer a geração de ondas de excitação preferencialmente em larga faixa de frequência para maior variedade de parâmetros elétricos de caracterização do sistema, alta taxa sinal/ruído e sistemas de análise de resposta em frequência (APPLICATION NOTE AC3, s.d.). Sistemas computadorizados têm permitido melhor seleção da faixa de corrente, filtros de ruído e parâmetros de análise da resposta, além de melhorar as rotinas de aquisição, análise e armazenamento de dados e viabilizar o uso de programas para modelar/simular dados e sugerir circuitos equivalentes.

A análise dos dados brutos obtidos e a determinação dos parâmetros de interesse são complexas, havendo modelos baseados em processos específicos, bem definidos na literatura, como o circuito de Randles. Em geral, a escolha entre os Diagramas de Nyquist e Bode para apresentação dos dados não tem razões óbvias, embora muitos pesquisadores prefiram o Nyquist pelo fato de alguns processos possuírem formatos bastante característicos: ângulos $\pi/4$ para processos de difusão, resistência negativa em processos de passivação. Essas formas são muito mais facilmente reveladas no Diagrama de Nyquist do que no de Bode (GABRIELLI, 1990).

O Diagrama de Bode pode ser mais adequado quando há grande variação no módulo de impedância (ex.: de 10Ω a $10^6 \Omega$), o que torna difícil a representação de todos os dados em um único plano complexo e o diagrama de Bode (logaritmo do módulo em função da frequência) pode ser uma alternativa mais adequada. Também quando num circuito RC somente o valor de C varia quando algum parâmetro varia, é difícil plotar a alteração de impedância em um mesmo plano complexo para vários valores de parâmetros quando eles somente mostram um desvio na distribuição de frequência. Neste caso também, o Diagrama de Bode é mais conveniente. Alguns exemplos da resposta obtida nos diagramas em função dos componentes dos circuitos equivalentes são apresentados na Figura 2.6.

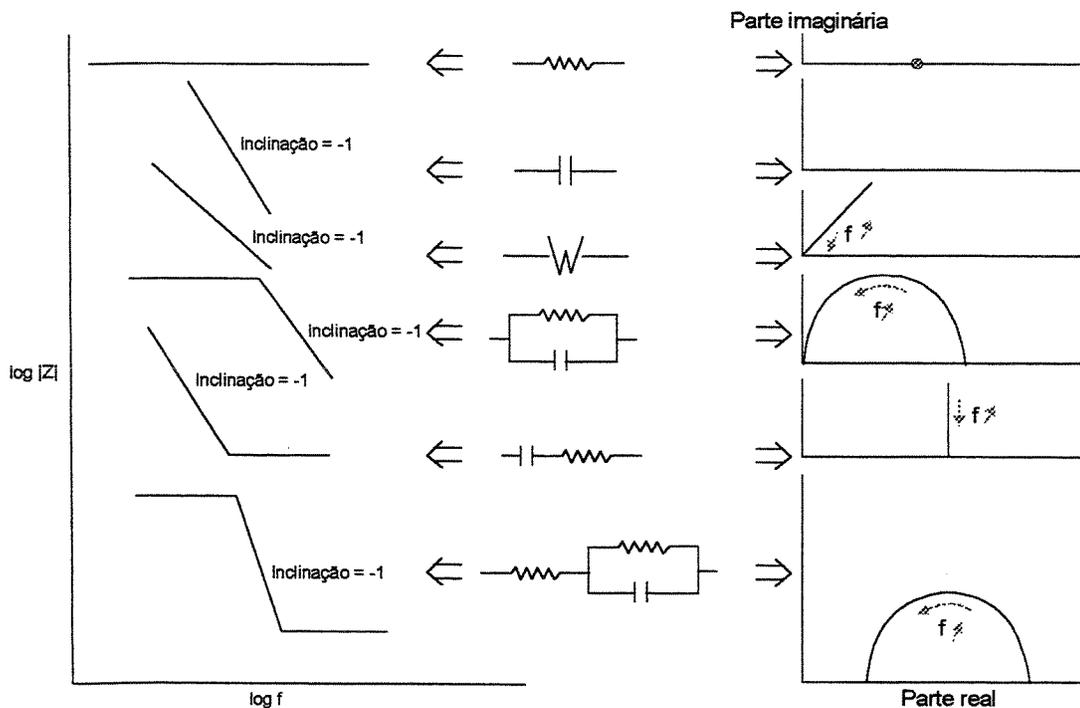


Figura 2.6. Exemplos de Diagramas de Bode e Nyquist característicos de alguns circuitos equivalentes representativos de sistemas experimentais (GABRIELLI, 1990).

MANSFELD (1988) apresenta uma excelente revisão e discussão da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, abordando tanto aspectos teóricos quanto práticos. Cita JUETTNER *et al* (1988), que desenvolveram um modelo capaz de explicar os semi-círculos achatados no diagrama de Nyquist freqüentemente obtidos e que representam um desvio do comportamento idealmente esperado diversas vezes discutido por inúmeros pesquisadores. Este desvio seria o resultado da ocorrência simultânea de processos de transferência de cargas e de transporte de massa em meios neutros aerados, assumindo que a dissolução do metal ocorre em parte da superfície, a qual é coberta com produtos de corrosão, enquanto a redução de oxigênio ocorre nos poros do filme de óxidos formado. Simulação de dados comprova a validade do modelo proposto, definindo-se um circuito equivalente condizente e complicado, sendo citado que muitos dos altos valores de capacitância reportados na literatura provavelmente resultam de métodos incorretos de cálculo. Este autor considera que a aplicação de maior sucesso de EIS tem sido a avaliação do comportamento de metais revestidos por polímeros.

A aplicação de técnicas de impedância eletroquímica em estudos de embalagens para alimentos tem sido numerosa para diversos propósitos, quais sejam, avaliações qualitativas, busca

de informações sobre aplicações mais indicadas e estudos da influência de solicitação mecânica sobre a resistência à corrosão.

MONTANARI *et al* (s.d.) estudaram o efeito da camada de verniz na resistência à corrosão da folha-de-flandres e folha cromada por meio do acompanhamento da impedância durante imersão em solução de ácido cítrico pH 4,0 durante 2 meses, graficando valores R_{po}/R_{po}^o em função do tempo, isto é, valores de resistência do poro à penetração do eletrólito a cada medida sobre o valor inicial deste parâmetro, concluindo que camadas espessas de verniz garantem seu comportamento como filme dielétrico, enquanto camadas de ordem de $5,7 \text{ g/m}^2$ sofrem rápida perda de resistência. Além disso, sugeriram que o aumento da camada de verniz altera o processo de degradação: em folhas de baixo revestimento de estanho e com 4 g/m^2 (Amostra S) e 8 g/m^2 (Amostra D) de um mesmo verniz epóxi-fenólico, a taxa de corrosão inicialmente baixa na amostra S aumenta rapidamente e entra em processo controlado por difusão após 360 h de imersão, enquanto a amostra D mostra progressiva diminuição do valor de R_{po} , não sendo observados processos de difusão até 1000h de imersão. Estes autores mostraram também que a técnica utilizada é também sensível a variações superficiais de um mesmo tipo de material e às diferentes características superficiais e de interface substrato metálico – verniz.

MONTANARI *et al* (1987) avaliaram a eficiência protetora de vernizes aplicados à solda elétrica de latas para bebidas por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, tendo sido estudadas duas amostras de verniz epoxídico em pó (amostra A e B) e uma de epóxi-fenólico aplicado por aspersão (amostra C) em célula eletroquímica hermética que simula as condições encontradas nas latas após acondicionamento do produto, utilizando vinho branco como eletrólito e mantendo o sistema a 37°C . As medidas foram efetuadas em circuito aberto, aplicando um sinal senoidal de 10 mV na faixa de frequência de 10 mHz a 20 kHz. Os revestimentos A e B foram considerados livre de defeitos (poros, riscos, etc), sendo a ação protetiva devida a elevadas características dielétricas e de barreira e a resistência à penetração do eletrólito o principal fator relacionado à sua eficiência. Estas amostras mantiveram altos valores de R_{po} ($73,3 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ a $213 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$) mesmo após 2 meses de imersão. Os circuitos equivalentes que descrevem adequadamente o sistema, seriam os apresentados nas Figuras 2.7 e 2.8.

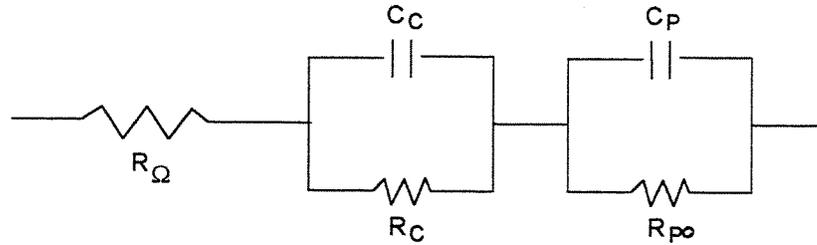


Figura 2.7. Circuito equivalente relativo ao revestimento orgânico sem defeito (MONTANARI *et al*, 1987).

Para a amostra C a forma dos diagramas de Nyquist e de Bode, os baixos valores de impedância e os altos valores de C_d , permitiram aos autores afirmar que desde o início do ensaio o eletrólito entrou em contato com o substrato metálico através das discontinuidades e defeitos do revestimento, instaurando-se o processo de corrosão da folha-de-flandres. Tendo como base o circuito equivalente na Figura 2.8, os valores de R_{p0} diminuíram com o tempo e os de R_t aumentaram, em concordância com a hipótese de consumo inicial de oxigênio residual e posterior formação de produtos de corrosão, corroborada pela forma dos diagramas de Nyquist obtidos.

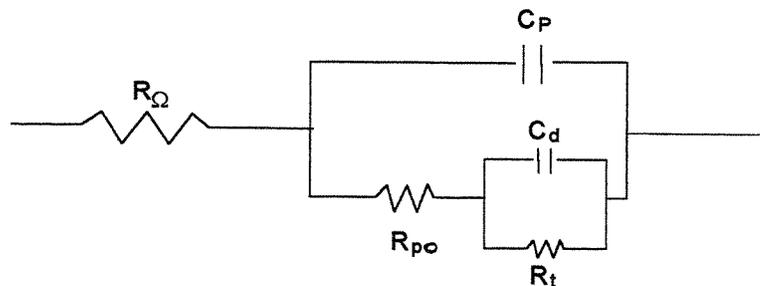


Figura 2.8. Circuito equivalente relativo ao revestimento orgânico com defeitos (MONTANARI *et al*, 1987).

MARGARIT *et al* (1987) estudaram o processo de deterioração de folhas metálicas e sua classificação para indústria de alimentos por meio da técnica de impedância. Ensaíram amostras sem e com envernizamento em soluções cítricas aeradas e desaeradas, observando em tempos curtos de imersão somente um arco capacitivo e o processo corrosivo bem definido pelo aparecimento de outros arcos. A célula eletroquímica utilizada constituiu de um recipiente com 1,6 litro de volume e 3 eletrodos: o eletrodo de trabalho com 18 cm^2 de área, um eletrodo auxiliar com 600 cm^2 e um de calomelano saturado como referência. Os resultados experimentais foram multiplicados pela área nominal das amostras. Em soluções aeradas, a avaliação das amostras não

envernizadas por meio de técnicas de impedância em conjunto com análise da superfície por meio de espectroscopia Auger durante a imersão, permitiu associar o ataque inicial de superfície do material, quando a estrutura em grãos se torna aparente, com o diagrama de Nyquist esquematizado na Figura 2.9. Quando pontos negros, resultantes do processo corrosivo nos poros de revestimento de estanho após longo período de imersão e identificados como compostos de ferro e estanho aparecem, o diagrama de impedância característico do processo é o apresentado na Figura 2.10. Quando pequena área da amostra ainda possui estanho, o diagrama característico é o da Figura 2.11, enquanto na Figura 2.12 vê-se o diagrama correspondente a superfície da amostra totalmente corroída e tomada pelo produto de corrosão de cor escurecida.

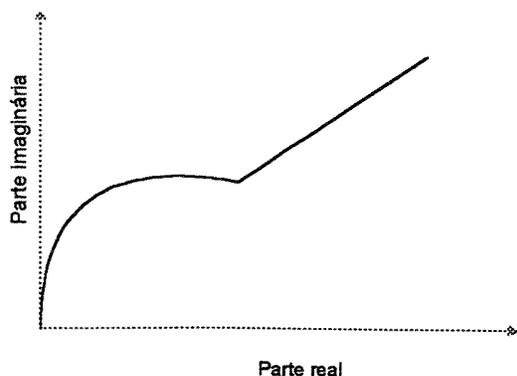


Figura 2.9. Diagrama de Nyquist característico da corrosão superficial da folha-de-flandres (MARGARIT *et al*, 1987)

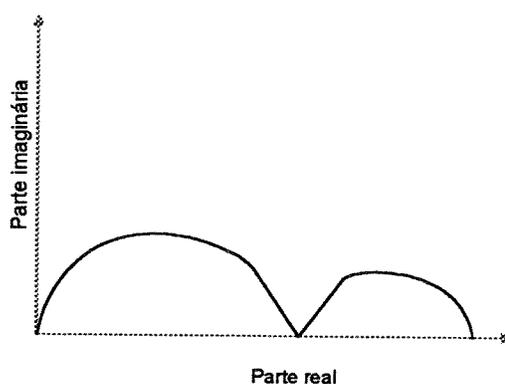


Figura 2.10. Diagrama de Nyquist característico para corrosão nos poros do revestimento de estanho (MARGARIT *et al*, 1987)

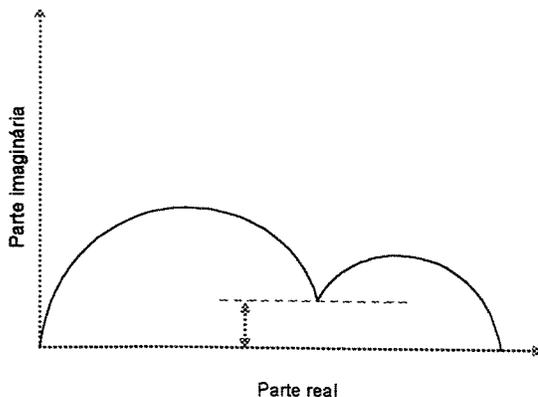


Figura 2.11. Diagrama de Nyquist característico para pequena área não corroída (MARGARIT *et al*, 1987)

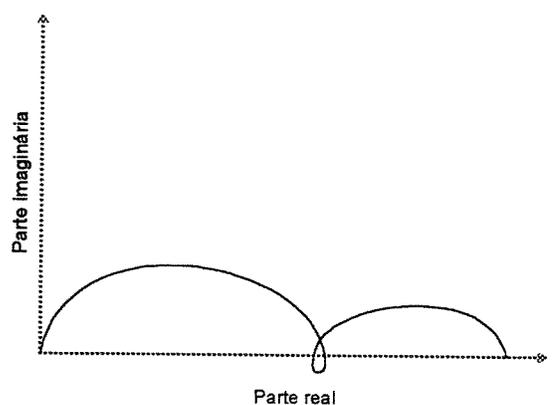
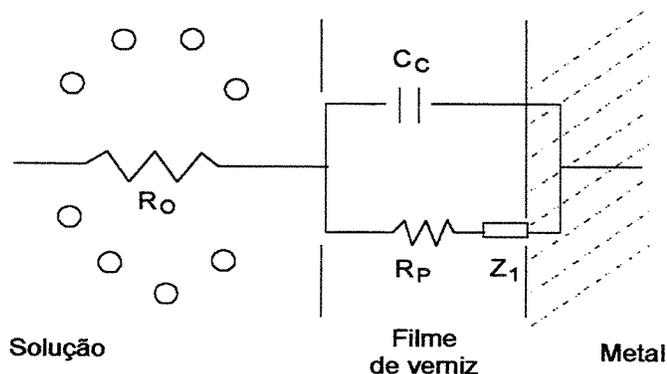


Figura 2.12. Diagrama de Nyquist característico para corrosão total, com superfície escurecida (MARGARIT *et al*, 1987)

Os autores concluíram que o oxigênio influencia a velocidade da deterioração, mas não modifica o processo eletroquímico. Mostraram também que o verniz epóxi estudado age como uma barreira, aumentando a impedância total do sistema. Sem o verniz, a folha-de-flandres se comporta como um eletrodo poroso, sendo a cinética do processo dependente da qualidade e espessura do filme de passivação e do revestimento de estanho.

WILLIAMS & JESSOP (1988) apresentaram um método de impedância para avaliação de sistemas folhas-de-flandres/verniz/alimento vislumbrando aplicações alternativas aos ensaios convencionais de vida-de-prateleira, o uso de informações em conjunto vida-de-prateleira / impedância, acúmulo de dados para uso na formulação de vernizes e utilidade na avaliação da compatibilidade verniz/substrato.

Basearam o trabalho em estudos anteriores desenvolvidos por MANSFELD *et al* (1982) e KENDING *et al* (1983), citado pelos autores, considerando como modelo de circuito equivalente representativo do sistema apresentado na Figura 2.13. Dependendo da natureza de Z_1 , os diagramas de impedância na forma de Nyquist que representariam o sistema são os apresentados nas Figuras 2.14 e 2.15.



Z_1 = Resistência à transferência de cargas e capacitância na interface metal/verniz ou impedância de Warburg quando o processo de transferência de cargas é controlado por difusão.

R_o = Resistência do eletrólito

R_p e C_c = Resistência e capacitância associados ao filme de verniz

Figura 2.13. Circuito equivalente para o sistema metal revestido – eletrólito (WILLIAM & JESSOP, 1988).

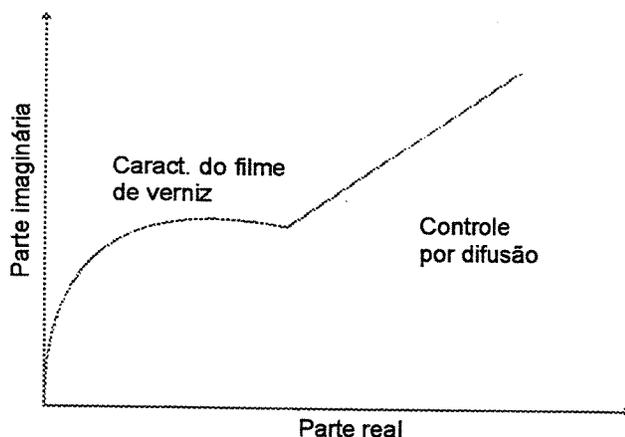


Figura 2.14. Diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 2.13 quando Z representa uma impedância de Warburg (WILLIAM & JESSOP, 1988).

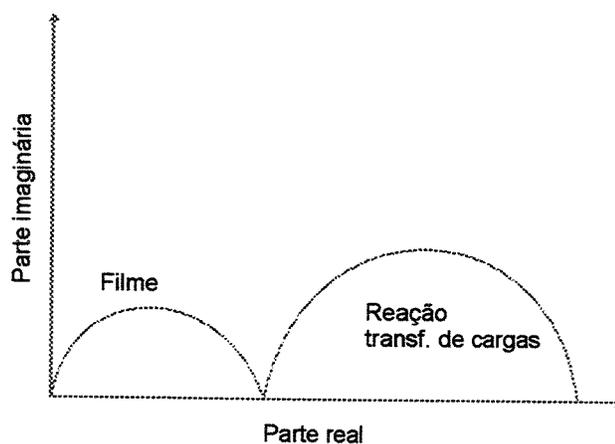


Figura 2.15. Diagrama de Nyquist para o circuito da Figura 2.13 quando Z representa uma resistência e uma capacitância (WILLIAM & JESSOP, 1988).

Estes autores avaliaram amostras de folhas-de-flandres $2,8 \text{ g/m}^2$ revestidas com verniz epóxi-fenólico em camada simples (5 g/m^2) e dupla ($9,6 \text{ g/m}^2$) com diferentes graus de cura e em contato com soluções 3% NaCl, 23% sacarose e mercúrio. O objetivo primário era obter resultados consistentes com outras técnicas de avaliação e dados de literatura. Os valores de interesse eram a resistência do filme e a resistência à transferência de cargas ou coeficiente de Warburg (controle por difusão). Variações na resistência do filme indicam a facilidade de permeação do eletrólito no filme de verniz e, assim, indicam a característica protetora do verniz. A natureza da reação de transferência de cargas, a área e a localização dos sítios anódicos e a condutividade do eletrólito foram fatores definitivos na determinação da extensão do processo de difusão. As medidas iniciais da amostra com uma camada de verniz em de NaCl indicaram uma resistência do verniz do redor de $600 \text{ k}\Omega$ para uma amostra com 20 cm^2 . Este valor diminuiu

rapidamente nos dois primeiros dias de imersão, alcançando valores na faixa de 50 k Ω a 100 k Ω . A resistência inicial do verniz foi maior para amostras curadas de acordo com a especificação. Os menores valores foram observados em folhas previamente tratadas a 220°C, sugerindo a presença de tensões relacionadas a defeitos causados pela cura excessiva do verniz. Amostras submetidas a baixas temperaturas de cura (160°C) resultaram nos maiores valores de coeficiente de Warburg. As amostras com camada dupla de verniz apresentaram altos valores de impedância, os quais se mantiveram nos três dias de imersão na solução de NaCl.

POPOVA *et al* (1990) utilizaram a técnica de impedância eletroquímica visando determinar a resistência à polarização da equação de Stern-Geary em estudo das propriedades corrosivas de folha-de-flandres envernizadas em soluções de 0,40 M citrato e 0,1 M HCl (pH = 4). A técnica de impedância foi utilizada como ferramenta para avaliar o desvio de revestimentos orgânicos de seu comportamento capacitivo inicial, oferecendo dois tipos de informação muito importantes: (1) a alteração da capacitância do filme orgânico relacionada à absorção de água e (2) o desvio do comportamento puramente capacitivo. Por outro lado, houve dificuldades ou pouco conhecimento quanto à compreensão da relação dos dados à baixa frequência com as propriedades protetoras dos revestimentos. Os autores utilizaram programas de modelamento para cálculo dos parâmetros resistência à polarização, capacitância do revestimento, resistência à transferência de carga e capacitância de dupla camada, obtendo excelente correlação entre a corrente de corrosão calculada a partir de resistência à polarização assim obtido com a calculada a partir da determinação de estanho dissolvido no eletrólito por meio de técnicas de absorção atômica.

TAIT & MAIER (1990) compararam dados de resistência à transferência de cargas (R_{ct}) obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para embalagens de folha-de-flandres e folha cromada para aerosol com resultados de testes de estocagem. Concluíram que a vida útil das embalagens excede 2 anos quando: (1) o comportamento dielétrico capacitivo é observado para revestimentos orgânicos com valores de capacitância constantes e menores que 1 nF/cm² e (2) valores de R_{ct} são maiores que 10⁹ Ω .cm² durante 100 dias de ensaio por espectroscopia de impedância eletroquímica. Por outro lado, vida útil consideravelmente menor que um ano corresponde a dados de EIS onde R_{ct} diminuem até ou menos que 10⁶ Ω .cm² durante 100 dias de exposição.

ICHIBA *et al* (1992) avaliaram a resistência à corrosão de materiais de embalagem envernizados por meio do método de “*break point frequency*” (frequência de corte). Estudaram o comportamento de folhas-de-flandres com $1,1 \text{ g/m}^2$ e $2,8 \text{ g/m}^2$ em revestimento de estanho com dois diferentes tratamentos de passivação e aplicação de 50 mg/dm^2 – 60 mg/dm^2 de verniz epóxi-fenólico durante 120 horas de imersão em solução aerada 1,5% em ácido cítrico e 1,5% cloreto de sódio a 70°C . A célula eletroquímica utilizada permitiu a exposição de 10 cm^2 de superfície de amostra, tendo sido utilizado uma placa de platina como contra-eletródo e um eletródo Ag/AgCl como referência. Foi aplicada uma perturbação senoidal com amplitude de 10 mV na faixa de frequência 10^{-1} Hz a 10^5 Hz utilizando um Solartron 1260 como analisador de resposta em frequência e um Potenciostato Solartron 1286, com sistema computadorizado para coleta e análise dos dados. As medidas de impedância foram realizadas em condições de potencial livre de corrosão ou condições potenciostáticas. O trabalho foi baseado em circuito equivalente proposto anteriormente por Mansfeld, apresentado na Figura 2.16 com o correspondente diagrama de Bode apresentado na Figura 2.17.

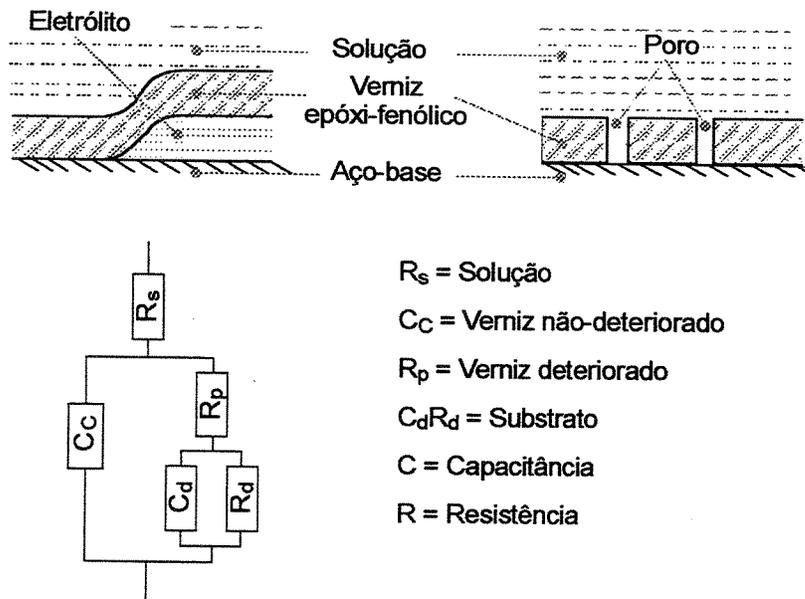


Figura 2.16. Circuito equivalente para uma lata com material envernizado danificado (ICHIBA, 1992).

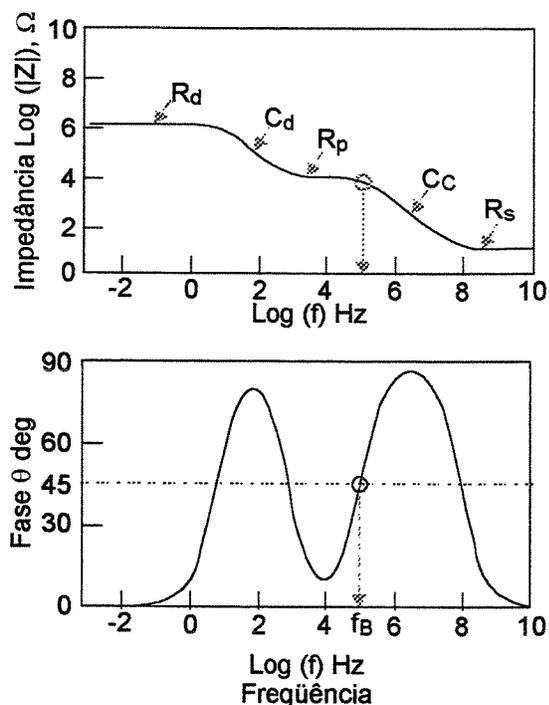
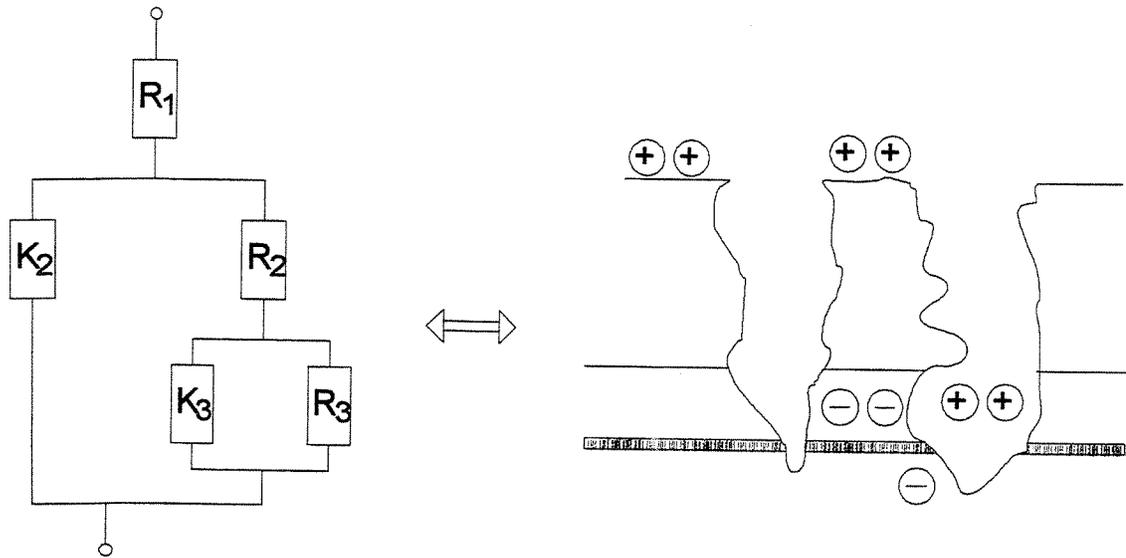


Figura 2.17. Diagrama de Bode para simulação do circuito equivalente da Figura anterior (ICHIBA, 1992).

Foi observada uma variação irregular da frequência de corte (f_B) com o tempo de imersão, não se obtendo boa reprodutibilidade, de modo que a deterioração do material envernizado não pode ser estimada pelo método de frequência de corte. Os diagramas de Bode apresentados revelaram significativa alteração durante o período de imersão, com diminuição da impedância na faixa de 0,1 Hz a 100 Hz.

JUNGLES *et al* (1992) avaliaram as características protetoras de diferentes vernizes aplicados em folha-de-flandres $2,8 \text{ g/m}^2$ em estanho com base no circuito equivalente apresentado na Figura 2.18 e modelamento de dados obtidos em célula com eletrodo de trabalho de 20 cm^2 , platina como contra-eleto, calamelano saturado como referência e solução de ácido cítrico 0,5% não-desaerada como eletrólito.



- R_1 = resistência do eletrólito no seio da célula
 R_2 = resistência do eletrólito nos poros do verniz em altas frequências
 K_2 = efeito capacitivo ou dielétrico do verniz
 R_3 = resistência à transferência de cargas (inversamente proporcional à corrente de corrosão) em baixas frequências do modelo, em ausência de processos de difusão
 K_3 = capacitância na interface metal/eletrólito

Figura 2.18. Esquema elétrico para a folha-de-flandres em meio cítrico 0,5% (JUNGLES, 1992).

O modelamento foi efetuado em termos de pseudo-capacitância $Z = 1/K_2 (j\omega)^{\alpha_2}$ ($\alpha_2 \leq 1$), mais apropriada à heterogeneidade do revestimento orgânico estudado segundo os autores. O modelamento por meio de impedância capacitiva elástica $Z = 1/K_2 j\omega$ se traduz por uma variação de K_2 em função da frequência da perturbação, o que se interpreta como uma distribuição de constantes de tempo do filme orgânico. Isto se explica pela presença, após imersão em meio aquoso, de íons de espécies polares da estrutura do verniz gerando um comportamento capacitivo uniforme. A simulação com pseudo-capacitância permitiu obter um valor de K_2 independente da frequência de perturbação característico do comportamento dielétrico do filme. Os autores avaliaram a superfície envernizada intacta e com ranhuras produzidas de forma controlada, observado correspondente diminuição de R_2 e α_2 e aumento de K_2 em função da presença das ranhuras. Concluíram que o valor de R_2 é representativo de porosidade intrínseca do verniz, o que não ocorre com K_2 cujo aumento de 59 nF para presença de 1 risco de 10 mm e de 690 nF para 2 riscos de 10 mm, sugere uma não relação intrínseca com o verniz. A comparação de um verniz epóxi-fenólico com um poliéster-fenólico sobre um mesmo substrato (folha-de-flandres 2.8 g/cm² logo após imersão) revelou que o segundo verniz é mais sensível a penetração do eletrólito,

traduzida pelo maiores valores de K_2 e menores valores de R_2 obtidos. Após 100 h de imersão e 250 h os maiores valores obtidos para K_3 neste verniz caracterizaram sua maior permeabilidade e maior porosidade, favorecendo a corrosão do substrato.

CATALÁ *et al* (1992) efetuaram medidas de impedância utilizando a própria lata como eletrodo de trabalho e célula eletroquímica contendo tampão cítrico – citrato 0,1 M a pH 3,5, sendo a célula hermética e submetida a desaeração com nitrogênio purificado. Foram avaliados dois vernizes, epóxi modificado pigmentado branco com 16,0 g/m² de película seca (Amostra A) e epóxi-fenólico aquoso, com 8,5 g/m² (Amostra B), com medidas após 12 e 90 dias de contato com o eletrólito. O diagrama de Nyquist obtido para a amostra A após 12 dias apresentava um semi-círculo bem definido em frequência elevadas, caracterizado por uma resistência de transferência de carga da ordem de 3,7 MΩ.cm² e uma capacitância de 2,5 nF/cm². Em baixas frequências havia indícios de uma reta característica de processos de difusão. Comparado com o diagrama obtido para a amostra B após o mesmo período, verificou-se que tanto a capacitância como a resistência, eram significativamente maiores para a amostra A, o que se repetiu após 90 dias, sendo que neste período se definiram dois semi-círculos e uma reta de difusão para a amostra B, com os valores de capacitância de 1 nF/cm² e 10 μF/cm² e de resistência 0,82 MΩ.cm² e 1,7 Ω.cm², respectivamente. Para interpretação dos resultados, os autores basearam-se no circuito de Randles para os 12 dias e em um outro mais completo para os 90 dias, como apresentados na Figura 2.19, na qual o parâmetro C_B informa sobre o poder isolante do verniz, R_B caracteriza a resistência de transferência de cargas devido à penetração do eletrólito e W sobre a existência de um processo de difusão, enquanto C_B e R_B caracterizam o dielétrico formado pelo verniz e C_D (capacitância da dupla camada elétrica) e R_t (resistência a transferência de cargas) caracterizam o processo corrosivo que se instala entre a interface verniz/folha-de-flandres.

NASCIMENTO *et al* (1995) avaliaram diferentes condições de aplicação e cura de amostras de verniz epóxi-fenólico e epóxi-uréia-fenolado aplicados em folha-de-flandres por meio da EIS. As medidas no potencial de corrosão, na faixa de 40 KHz a 2,5 mHz com amplitude do sinal senoidal de 10 mV, foram realizadas utilizando-se tampão cítrico 0,02 M pH 4 adicionando de cloreto de sódio (0,15 M) antes e após tratamento de esterilização em autoclave em contato com solução de ácido acético 3% e cloreto de sódio 1% e tratamento de deformação mecânica (embutimento Erichsen de 2 mm).

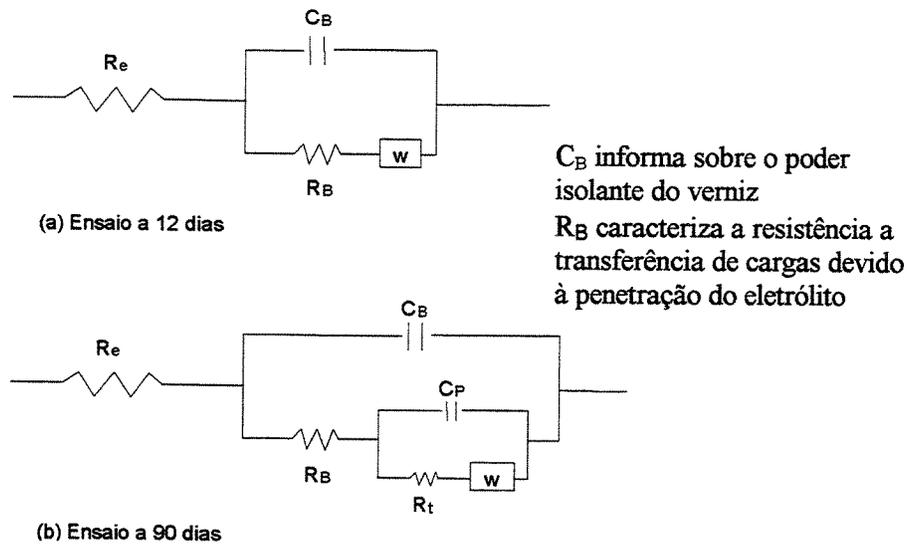


Figura 2.19. Circuitos equivalentes para o sistema metal/verniz/eletrólito em diferentes tempos de ensaio (CATALÁ *et al*, 1992).

Qualitativamente não foram observadas diferenças entre as amostras, obtendo-se diagramas de Nyquist com um único arco capacitivo em períodos pequenos de imersão, enquanto que períodos mais prolongados conduziram ao aparecimento de outro arco capacitivo a altas frequências e ainda um arco indutivo ocasional na região de baixas frequências. Tomando-se o único arco capacitivo a períodos pequenos de imersão como representativo do efeito barreira do verniz e monitorando-se a capacitância deste arco em função do tempo, foi possível classificar os vernizes e detectar a influência de algumas variáveis importantes. Considerou-se que os outros arcos detectados após tempos maiores de imersão estão provavelmente relacionados com processos faradaicos. Verificou-se uma menor velocidade no incremento da capacitância para o caso do verniz epóxi-fenólico: após 8 dias este parâmetro se mostrou inferior a 10^{-6} F enquanto para o verniz epóxi-uréia-fenolado foram atingidos níveis superiores a 10^{-6} F em apenas 3 dias de imersão. O melhor desempenho do verniz epóxi-fenólico foi constatado visualmente pela menor extensão do ataque superficial das amostras. Da mesma forma, menores temperaturas de cura dos vernizes estavam associadas a maiores taxas de aumento nos valores de capacitância, indicando um menor efeito barreira do polímero. O tratamento de esterilização avaliado produziu comportamento semelhante, sendo o verniz epóxi-fenólico mais resistente que o epóxi-uréia-fenolado, enquanto a deformação mecânica efetuada não influenciou o desempenho dos vernizes, sugerindo uma significativa flexibilidade da película orgânica.

HOLLANDER (1989) utilizou a EIS para demonstrar as influências negativas da rugosidade superficial da folha-de-flandres sobre o desempenho do material envernizado e submetido ao contato com meio ácido, evidenciando menores valores de impedância para os materiais mais rugosos.

Este mesmo autor e colaboradores (1992) estudaram as características protetoras de vernizes por meio da EIS, desenvolvendo um modelo de circuito equivalente que permite excelente simulação/modelamento de dados do Diagrama de Bode para o ângulo de fase, com ótima sensibilidade e que permite obter informações completas sobre as propriedades dos revestimentos, além de ser consistente com os processos de degradação dependentes do tempo. Desenvolveram também um procedimento rápido de avaliação que inclui um tratamento catódico intermediário e a técnica de medida a 2-pólos para avaliação na superfície de amostras planas.

O modelo desenvolvido consiste de três elementos básicos que se referem às áreas de verniz intacto com capacitância normal (a), às áreas com defeitos/porosidade do verniz com resistência ôhmica acoplada à transferência de carga na superfície do metal (b) e às áreas afetadas do verniz, com capacitores dissipativos acoplados com elementos de transferência de carga da superfície do metal (c). A Tabela 2.1 reproduz o circuito equivalente completo proposto e seus elementos de acordo com definição destes autores, enquanto o espectro característico é reproduzido na Figura 2.20. O ajuste ao modelo foi efetuado por meio de programa derivado a partir do software Zchner-Elektrik.

O modelo foi testado pelos autores com respostas consistentes nos seguintes sistemas:

- acompanhamento da perda de aderência do verniz devido a reações na interface com o metal para folha cromada envernizada em contato com solução 5% NaOH;
- efeito do grau de cura do verniz por meio da avaliação de amostras de folha-de-flandres envernizadas com epóxi-fenólico submetido à cura incompleta e à cura normal;
- efeito da camada de verniz sobre a resistência à esterilização de folhas-de-flandres envernizadas, avaliando amostras com 4 g/m² e 8 g/m² de verniz epóxi-fenólico.

Tabela 2.1. Circuito equivalente para ajuste sensível ao ângulo de fase de espectros EIS de acordo com HOLLANDER *et al* (1992).

Elemento	Descrição	Circuito equivalente completo	
Área de poros			
1. R_{ct}	Resistência à transferência de cargas do metal		
2. C_{ct}	Capacitância de transferência de cargas do metal relacionada a um expoente de dissipação "a"		
3. R_{po}	Resistência do poro		
Área de verniz alterado			
4. R'_{ct}	Resistência à transferência de cargas do metal		
5. C'_{ct}	Capacitância de troca de cargas da dupla camada do metal relacionada a um expoente de dissipação "a"		
6. C_{aL}	Capacitância do verniz afetado relacionada a um expoente de dissipação "a"		
Verniz intacto			
7. C_L	Capacitância do verniz intacto		
Solução			
8. R_s	Resistência à transferência de cargas do eletrólito e contra-eletrodo.		

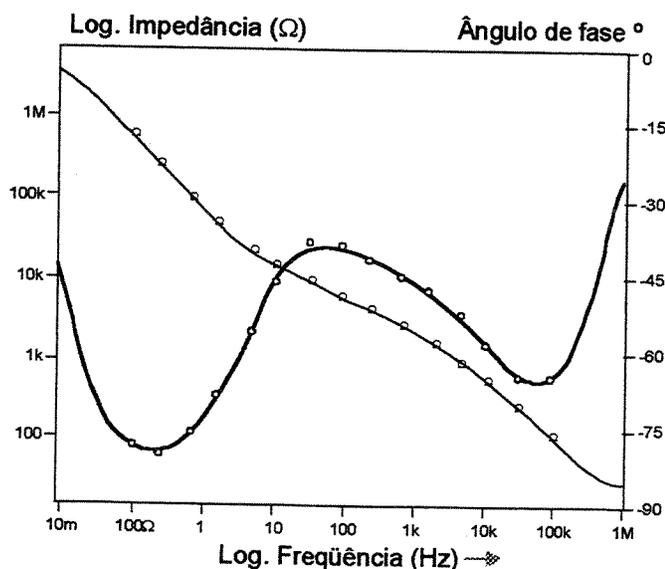


Figura 2.20. Diagrama de Bode derivado do circuito equivalente proposto obtido por meio do ajuste ao modelo sensível ao ângulo de fase de um espectro relativo a uma superfície metálica envernizada (HOLLANDER *et al*, 1992).

Em trabalho posterior, HOLLAENDER & BRANDSCH (1995) apresentaram maiores detalhes quanto ao Modelo proposto anteriormente, esclarecendo que, como demais modelos avançados encontrados em literatura, há referência ao comportamento não ideal dos capacitores, razão da introdução do elemento de fase constante com o coeficiente de dissipação “a”, o qual reflete a inclinação negativa da capacitância em função da frequência. Por exemplo, $a = 1$ (inclinação -1) corresponde a um isolante ideal, $a = 0$ (inclinação 0) à comportamento ôhmico. Difusão restrita (impedância de transporte de Warburg) ou camadas superficiais porosas são caracterizadas por $a = 0,5$ (inclinação $-0,5$). Uma relação entre “a” e o ângulo de fase é dada por $a = \phi / (-90^\circ)$. O comportamento não ideal de um capacitor pode ser interpretado em função de perdas dielétricas devido a não homogeneidades entre as camadas, relaxação de íons ou efeitos da rugosidade da superfície.

No modelo de circuito equivalente proposto por HOLLAENDER *et al* (1992), as camadas isolantes intactas são descritas como um capacitor ideal (C) ou, no caso de desvios do ângulo em fase constante, por um capacitor não-ideal (C'). As camadas que permitem transporte e transferência de cargas (ex.: superfície do metal) são caracterizadas pela combinação em paralelo de uma resistência à transferência de carga (R_{CT}) e um capacitor de troca de cargas (C_{CT}). A resistência à transferência de cargas descreve as reações que ocorrem na superfície (menos resistência no caso de alta agressividade de um meio corrosivo), enquanto o capacitor de troca de cargas pode estar relacionado à área exposta ao ataque corrosivo. Os defeitos estruturais nas camadas protetoras (ex.: porosidade e riscos no verniz) permitem o transporte de cargas por difusão (dissolução de íons metálicos) e são descritos pelas resistências ôhmicas (resistência do poro R_{Po}) em série com a superfície do metal (elementos R-C) na área defeituosa.

A aplicação deste modelo em dados de EIS relativos a laminados flexíveis de alumínio utilizados em embalagens, à latas de folha-de-flandres com diferentes tratamentos de passivação e de folha cromada envernizadas e a latas de refrigerantes, permitiu a determinação de vários parâmetros de interesse ao estudo e compreensão dos mecanismos envolvidos no desempenho destes materiais em uso.

O uso de meio neutro de baixa reatividade, como a solução tampão de fosfato 0,2 M pH 6,0 tem sido preferida por HOLLAENDER e colaboradores, sendo justificada pela necessidade de

não causar alterações substanciais nas amostras durante o tempo de medida e não influenciar as áreas de metais inicialmente expostas durante o tratamento catódico intermediário que sugere como método (HOLLAENDER, 1997). Esta solução permitiria, assim, a caracterização do material sem a introdução de processos corrosivos.

Para avaliação do envernizamento de latas para refrigerantes, HOLLAENDER (1998) desenvolveu uma rotina para ensaios rápidos, visando viabilizar a avaliação de número suficiente de amostras para realização de análise estatística em tempo de ensaio apropriado. Utilizando um sistema denominado IM5d fabricado pela Zahner Elektrik (Alemanha), cada espectro de impedância na faixa de frequência de 1 kHz a 1 Hz é obtido em 20 s para as latas tomadas como célula eletroquímica e eletrodo de trabalho ao mesmo tempo e seu conteúdo (cerveja) como eletrólito. Do espectro assim obtido, a impedância a 1 kHz foi tomada como uma medida da espessura de verniz (comparando as capacitâncias do verniz) e o ângulo de fase a 1 Hz como uma indicação da atividade corrosiva (desvios de -90° = normal em direção a 0° = crítico, indicando um comportamento “ôhmico”).

Limite de detecção sensorial (*threshold sensorial*)

Os métodos para determinação de *threshold sensorial* foram desenvolvidos com o propósito de determinar a concentração de um estímulo específico necessária para produzir um efeito mínimo detectável (*threshold* de detecção), um efeito de reconhecimento, ou seja, identificação da natureza do odor ou sabor percebidos (*threshold* de reconhecimento) ou uma alteração no efeito (*threshold* de diferença) (ASTM, 1996). Em geral, são métodos trabalhosos e demorados e a avaliação efetuada “a intensidade mínima que um indivíduo pode detectar” é um tanto vaga e influenciada por variações incontroláveis nas condições físicas e emocionais das pessoas, além de variar com a sensibilidade sensorial de cada um. De acordo com STEVENS *et al.* (1988), os *thresholds* de sabor de uma dada substância freqüentemente variam de um fator maior que 100 entre uma equipe e outra e entre indivíduos de um fator maior que 1000 vezes ou mesmo 10.000 vezes.

Geralmente os *thresholds* são determinados para substâncias adicionadas, isto é, compostos ou produtos adicionados a um meio neutro de referência. *Thresholds* de detecção em ar são usados para determinar graus de poluição e fixar limites legais para poluentes. *Thresholds* de substâncias puras são usados por fornecedores de água, alimento, bebidas, cosméticos, tintas, solventes, etc, para determinar o ponto em que a presença de contaminantes ou certos ingredientes passa a afetar a aceitabilidade do produto. Estas são as aplicações mais importantes e, nestes casos, centenas de respondentes devem participar dos testes visando mapear a sensibilidade relativa da população (ASTM, 1996).

Segundo a ASTM (1996), *thresholds* sensoriais podem ser determinados para um indivíduo ou para um grupo, sendo o último calculado como uma tendência central dos dados individuais por meio de mediana, média geométrica ou aritmética ou moda, sendo enfatizado que para a determinação de *thresholds* de reconhecimento (concentração em que o estímulo é corretamente identificado) deve haver treinamento dos julgadores.

O conceito de *threshold* sensorial está claramente definido na literatura, mas sua determinação quantitativa é complexa principalmente devido à variabilidade entre indivíduos. São descritos os mais diferentes procedimentos experimentais, podendo-se concluir que a seleção do método sensorial e o delineamento experimental a ser aplicado são etapas críticas para obtenção de resultados confiáveis.

Tendo em mente o enriquecimento de alimentos com ferro e a necessidade de se manter níveis de interesse nutricional sem alteração sensorial das características finais do produto, CROSS & KEARSLEY (1984) estudaram o efeito da interação de carboidratos com íons de ferro no reconhecimento do sabor metálico. Combinações de diferentes concentrações de sais de ferro (sulfatos, cloretos e citratos de amônia) com diferentes soluções de carboidratos (sorbitol, glicose, lactose, frutose e sacarose) com variações de pH de 4,7 a 5,4 foram estudadas. O *threshold* de reconhecimento do sabor metálico foi determinado por meio da combinação do método ascendente de apresentação das concentrações com o uso de uma escala de categoria com 7 pontos, variando de “o mesmo que água” a “sabor metálico definido”, sendo os resultados analisados estatisticamente pelo método de qui-quadrado (χ^2) para testar a hipótese de que não havia diferença entre os valores da escala obtidos para concentrações vizinhas.

BINGHAM *et al* (1990) determinaram o *threshold* sensorial para o aroma e o gosto de maltol em estudo para verificar o efeito desta substância como realçador do gosto doce. Utilizaram um grupo de 50 pessoas para avaliar por comparação pareada com um branco, cinco concentrações crescentes da substância em água e em ar. Um realçador, por definição é um composto que, adicionado abaixo de seu próprio *threshold* sensorial, aumenta a percepção das características sensoriais do alimento.

MANABE *et al* (1991) estudaram o *threshold* de diferença de soluções de inosina 5-monofosfato (IMP) na presença de 0,05% de glutamato monossódico (MSG), considerando o ponto de *threshold* aquele no qual 75% dos julgadores detectaram diferença no Teste de Comparação Pareada aplicado. O julgador era solicitado a indicar qual amostra dentro do par apresentava gosto umami mais intenso. O *threshold* de diferença para o gosto umami da solução 0,005% de IMP na presença de 0,05% de MSG foi de 0,002%.

TANIMURA (1993) avaliou o efeito de consumo de substâncias amargas (caféina e cerveja) na sensibilidade ao sabor amargo por meio da determinação do *threshold* de detecção de seis substâncias amargas por 19 adultos. Para tanto aplicou o método de avaliação de soluções com concentrações crescentes e decrescentes avaliadas por meio de testes triangulares para determinação dos *thresholds* individuais.

Em 1995, BREWER & VEGA determinaram o *threshold* de detecção de odor (DOT) de vários compostos orgânicos do tipo pentanal, hexanal, t-2-hexenal, t-2 heptanal, t-2 octenal e t,t-2,4 decadienal adicionados em carne bovina moída. Para a realização do experimento 10 julgadores participaram dos testes triangulares. A análise descritiva foi utilizada empregando escala de categoria para avaliar intensidades das características de odor de carne oxidada em concentrações abaixo e acima do *threshold*. O DOT para o pentanal foi de 2,67 ppm, para o hexanal foi 5,87 ppm, heptanal 0,23 ppm, t-2 hexenal 7,87 ppm, t-2 octenal 4,20 ppm, e t, t-2,4 decadienal 0,47 ppm. Os descritores utilizados para caracterizar o odor da carne adicionada de tais compostos foram ranço, odor a tinta, e herbáceo.

PORRETTA & MINUTI (1995) determinaram a quantidade de acetaldeído que migra das garrafas PET de 34 diferentes marcas comerciais de água mineral e de 15 marcas comerciais de refrigerantes armazenados no escuro à temperatura ambiente e à 42°C, bem como o *threshold* de gosto do acetaldeído. O método sensorial utilizado tanto para o treinamento da equipe como para avaliação do produto foi o teste Triangular, no qual cada julgador recebe três amostras codificadas, duas das quais são idênticas, sendo solicitado a indicar a amostra diferente. Em cada sessão 3 amostras individuais foram avaliadas à temperatura ambiente e a amostra diferente era sempre aquela com teor mais elevado de acetaldeído. O valor estimado do *threshold* foi calculado pela média geométrica entre a menor concentração cuja presença de acetaldeído não foi identificada e aquela concentração a partir da qual a presença do composto foi continuamente identificada. Este método permitiu calcular o *threshold* da equipe através da média geométrica das médias geométricas dos *thresholds* de cada julgador.

BUTTERY & LING (1997) determinaram os *thresholds* do odor de 2-etil-3,5-dimetilpirazina e de 2-etil-3,6-dimetilpirazina em solução aquosa com equipe sensorial composta de 20-24 julgadores experientes utilizando 75% de julgamentos corretos como ponto do *threshold* e análise dos dados por meio de programa estatístico para testes de dosagem de medicamentos. Os *thresholds* encontrados em solução aquosa mostraram que o isômero 3-5 era um odorante muito mais potente com um *threshold* de 0,44 µg/l comparado ao de 8,6 µg/l para o seu isômero 3-6.

CARRASCO & SIEBERT (1999) determinaram os *thresholds* de percepção visual para microesferas de polímeros sintéticos em várias suspensões coloidais de tamanhos conhecidos em líquidos de cor clara, amarela e vermelha. Os resultados dos *thresholds*, determinados pelo método ascendente dos limites (ASTM, 1991; MEILGAARD, 1991), foram influenciados pelo tamanho da partícula e pela cor da solução.

COSTELL *et al* (1994) compararam três métodos simplificados para determinação do *threshold* sensorial: uma modificação do método dos limites adotado como uma norma ASTM em 1979, o qual permite uma estimativa de *threshold* de grupos a partir de *thresholds* individuais, o método rápido sugerido pela ASTM em 1991, no qual os *thresholds* individuais são calculados a partir de funções psicométricas de cada julgador e o *threshold* do grupo calculado de acordo

com o tipo de distribuição dos dados individuais, e por último, o método proposto por LUNDAHL e colaboradores em 1986, que se baseia no uso de escalas para quantificar a magnitude de diferença obtida em testes de comparação pareada.

O primeiro método estudado foi criticado quanto aos conceitos sensoriais e estatísticos nos quais se baseia. Consiste em utilizar concentrações crescentes por um fator de dois, apresentadas três a três, sendo duas correspondentes ao branco (sem adição) e uma com a substância de interesse (teste de três alternativas com escolha forçada), cabendo ao julgador a escolha da amostra diferente. O segundo método segue basicamente o mesmo procedimento do primeiro, entretanto com uma análise estatística dos dados diferenciada, envolvendo o ajuste dos dados individuais a modelos probabilísticos (COSTELL *et al*, 1994).

No terceiro método, o uso de escalas de categoria para avaliar a magnitude das diferenças entre as amostras teste e controle, com análise estatística dos dados por meio de análise de variância, foi criticado com o argumento de que o tratamento paramétrico dos dados não seria apropriado. Esta dificuldade foi superada pelo uso de escalas semi-estruturadas (escalas lineares com 100 mm e extremidades identificadas como “nenhuma diferença” e “muita diferença”). Neste método, que combina a sensibilidade de um teste de diferença com as informações oferecidas pelo uso de escalas, concentrações crescentes também são apresentadas aos julgadores, orientados a marcar na escala o grau de diferença em relação a uma amostra controle. Neste método as possíveis falhas devido a desvios psicofisiológicos são reduzidas graças a um cuidadoso planejamento experimental e análise criteriosa dos dados, sendo considerado o melhor entre os três métodos estudados por COSTELL *et al* (1994), que enfatizaram a necessidade em qualquer caso de avaliações preliminares para selecionar adequadamente a faixa de concentração a ser estudada.

Quanto ao estudo do sabor metálico, a ISO/DIS 3972 (1990) sugere o uso de soluções de sulfato ferroso heptahidratado e concentrações de 0,7 mg/l a 8 mg/l em água para determinação da sensibilidade gustativa de julgadores ao sabor metálico.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Embalagens estudadas

As latas estudadas foram produzidas em condições industriais pela empresa *Rheem Empreendimentos Industriais e Comerciais S.A.*, a partir de folhas metálicas fornecidas pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), possuindo as seguintes codificações e especificações nominais:

- Lata 1: lata com capacidade de 0,5 kg, dimensões de 73 mm de diâmetro por 111 mm de altura, corpo frisado, folha-de-flandres com revestimento nominal de estanho interno de 2,8 g/m² e verniz tipo epóxi-fenólico dourado;
- Lata 2: lata com capacidade de 0,5 kg, dimensões de 73 mm de diâmetro por 111 mm de altura, corpo frisado, folha-de-flandres com revestimento nominal de estanho interno de 5,6 g/m² e verniz tipo epóxi-fenólico dourado;
- Lata 3: lata com capacidade de 0,5 kg, dimensões de 73 mm de diâmetro por 111 mm de altura, corpo frisado, folha-de-flandres com revestimento nominal de estanho interno de 8,4 g/m² e verniz tipo epóxi-fenólico dourado;
- Lata 4: lata com capacidade de 1,0 kg, dimensões de 99 mm de diâmetro por 118 mm de altura, corpo liso, folha-de-flandres com revestimento nominal de estanho interno de 5,6 g/m² e verniz tipo poliéster pigmentado branco;

As tampas e fundos das latas 1, 2 e 3 foram confeccionados com folha cromada, com aplicação de verniz tipo epóxi-fenólico, enquanto para a Lata 4 as tampas e fundos possuíam a mesma especificação nominal do corpo destas latas, isto é, folha-de-flandres com revestimento nominal de estanho interno de 5,6 g/m² e verniz tipo poliéster pigmentado branco.

Além destas embalagens foram utilizados potes de vidro próprios para o preparo de conservas, adquiridos no comércio, com capacidade de 600 ml e com tampa tipo garra-torção em folha-de-flandres. O palmito acondicionado nesta embalagem teve a função de ser amostra-referência para o estudo.

Palmito tipo pupunha (*Bactris gasipaes*)

Os palmitos utilizados para produção das amostras necessárias ao estudo foram procedentes da Fazenda Califórnia localizada em Bernardino de Campos, SP, de propriedade do Sr. Paulo Alves Esteves, com número de registro no IBAMA 2/35/1997/000041-1, sendo colhidas palmeiras sem espinho com idade aproximada de dois anos, transportadas até o ITAL via rodovia e entregues com quatro capas.

Tratando-se de grande quantidade de amostra em relação à capacidade da planta piloto de processamento do ITAL e aos funcionários disponíveis, programou-se a entrega de três lotes nas seguintes datas e destinados às seguintes embalagens:

- Lote de 04/11/97: 220 hastes de palmito pupunha, destinadas às embalagens de vidro;
- Lote de 11/11/97: 180 hastes de palmito pupunha, destinadas à Lata 4;
- Lote de 18/11/97: 350 hastes de palmito pupunha, destinadas às Latas 1, 2 e 3.

Caracterização das embalagens estudadas

Para caracterização das embalagens estudadas, foram executadas as determinações de camada seca, aderência, porosidade e grau de cura dos vernizes além da camada de estanho, de acordo com as metodologias descritas por FARIA *et al* (1990) e resumidas a seguir:

- camada seca do verniz: determinada gravimetricamente e expressa em g/m^2 , sendo o verniz retirado por meio de imersão em acetona e uso de espátula de osso;
- revestimento de estanho: determinado coulometricamente pela aplicação de corrente anódica de 20 mA/cm^2 de área delimitada da amostra em solução eletrolítica ácido clorídrico 1,0 N;
- aderência do verniz: determinada por meio do ensaio da fita adesiva, produzindo-se 12 riscos cruzados (6 a 6) em ângulo reto na superfície envernizada, cobrindo-se a área riscada com fita adesiva apropriada, removendo-se a fita e aplicando-a em papel para análise visual do verniz destacado no ensaio. A aderência do verniz é proporcional à quantidade de verniz destacado, sendo avaliada em função da escala apresentada no Tabela 3.1;
- porosidade do verniz: avaliada com base em dois ensaios bastante utilizados - o ensaio químico com sulfato de cobre, procedendo-se avaliação visual do cobre depositado na superfície envernizada, o que está diretamente relacionado à quantidade de poros ou riscos no verniz; e o ensaio eletroquímico, no qual se aplica uma diferença de potencial de 6,2 V entre a lata cheia com solução de sulfato de sódio a 2% (anodo) e um eletrodo de grafite (catodo) e mede-se a intensidade da corrente elétrica após 10 segundos, sendo a corrente proporcional às áreas de metal exposto devido a presença de poros e descontinuidades do verniz;
- grau de cura do verniz: avaliado por meio do ensaio de absorção de vapor de água e do ensaio de dissolução em meti-etil-cetona, esta avaliada visualmente em algodão embebido no solvente e friccionado de forma padronizada sob a superfície envernizada. Quanto maior a absorção de vapor de água e dissolução no solvente, pior o grau de cura do verniz.

Medidas de impedância eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram efetuadas segundo a metodologia descrita por HOLLAENDER *et al* (1992) utilizando um sistema constituído pelo equipamento para espectroscopia de impedância eletroquímica marca *Zahner Elektrik* (Kronach, Alemanha) modelo IM5d, acoplado a um potenciostato marca *EG&G PARC* modelo 273/5208, ambos gerenciados por meio de programa do mesmo fabricante do equipamento para EIS, o qual permite a simulação dos dados com ajuste ao modelo de circuito equivalente desenvolvido por estes pesquisadores.

Tabela 3.1. Escala descritiva utilizada para avaliação da aderência dos vernizes por meio do ensaio da fita adesiva.

Grau	Descrição
Gr 0	Cantos dos cortes em grade retos, sem nenhuma parte destacada
Gr 1	Nos cruzamentos dos cortes em grade destacam-se pequenas partículas (partes) do verniz
Gr 2	Destacamento de verniz nos cruzamentos e/ou ao longo dos cortes em grade, sendo a área destacada cerca de 15% da área quadriculada
Gr 3	O verniz destaca-se ao longo dos cortes em grade parcial e/ou totalmente, também se destacando alguns quadriculados. Área destacada é cerca de 35% da área quadriculada
Gr 4	O verniz destaca-se em forma de faixa e/ou de alguns quadriculados. Área destacada é cerca de 65% da área quadriculada

Nas latas tomadas como célula eletroquímica e eletrodo de trabalho ao mesmo tempo, cheias, isto é, com volume de eletrólito em contato com a quase totalidade da área interna, e com quantidade de eletrólito mínima para avaliar a condição do fundo e junção corpo-fundo da embalagem (volume de eletrólito cerca de 1 cm acima da superfície do fundo), espectros completos, isto é, na faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-2} Hz, foram registrados. Foi realizado tratamento catódico de 2 V durante 120 segundos para induzir a delaminação do verniz, visando simular o processo que ocorre naturalmente em decorrência da interação do material envernizado como eletrólito durante a estocagem, com posterior condução de nova varredura para obtenção do espectro de impedância. Nesta configuração, foram utilizados eletrodos de calomelano saturado e de grafite, respectivamente como eletrodo de referência e contra-eletrodo, aplicando-se um sinal senoidal com amplitude de 10 mV a partir do potencial de corrosão. Também foram conduzidos ensaios “rápidos”, isto é, com a espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 10^5 Hz a 10 Hz, nesta configuração.

Foram obtidos espectros completos por meio de medidas a 2-pólos na superfície do material do corpo, fundo e tampa isoladamente das latas, visando estimar as condições e influências da área de soldagem lateral e da junção fundo-corpo. Nestas medidas utilizou-se a

configuração apresentada na Figura 3.1, trabalhando-se com eletrodo de cobre com diâmetro de 30 mm (área 7,07 cm²) para as medidas sobre as tampas e fundos e com diâmetro de 50 mm (área 19,63 cm²) para as medidas sobre os corpos, sendo o contato elétrico efetuado por meio de papel de filtro de mesmo diâmetro do eletrodo de cobre embebido no eletrólito.

Em todos os ensaios foi utilizada como eletrólito uma solução tampão fosfato 0,2 M pH 6,0.

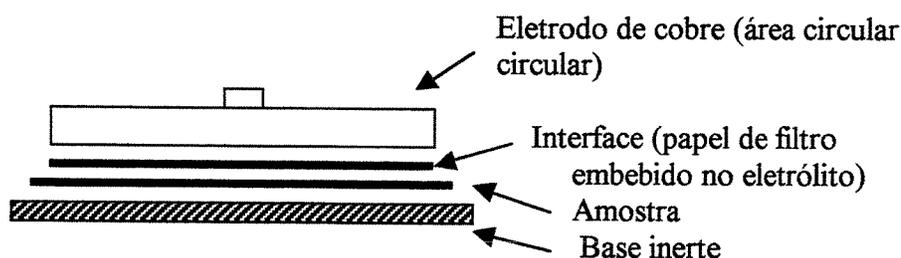


Figura 3.1. Configuração utilizada nas medidas eletroquímicas a 2-pólos (HOLLAENDER *et al* (1992)).

Os dados foram analisados com base no circuito equivalente proposto por HOLLAENDER *et al* (1992), apresentado na Tabela 2.1. Na parte do espectro correspondente a altas frequências, por meio de ajuste dos dados ao circuito, determinou-se a “capacitância não-ideal” e correspondente valor da inclinação “- a”, normalizada à frequência de 1 kHz, a qual está relacionada à área afetada do verniz e é definida como uma capacitância dissipativa acoplada com um elemento de transferência de cargas na superfície do metal. Para comparação dos resultados obtidos nas diferentes condições experimentais descritas, os valores de capacitância foram primeiramente corrigidos / normalizados em relação às diferentes áreas nas quais as medidas foram efetuadas e depois em relação à camada seca média do verniz em cada caso. Para normalização das áreas, tomou-se o valor de 19,63 cm², relativa às medidas com o eletrodo de cobre de 50 mm de diâmetro, como referência, corrigindo por simples proporção os valores obtidos para as demais, quais sejam: 7,07 cm² para as medidas a 2-pólos sobre fundos e tampas,

64,78 cm² e 206,25 cm² para as latas 1, 2 e 3 com pouco eletrólito e cheias, respectivamente, e 95,20 cm² e 364,70 cm² para a Lata 4 nas mesmas condições. Para a correção em relação ao peso da camada seca de verniz, foram utilizados os dados apresentados na Tabela 4.3 e a relação descrita a seguir (JUNGES et al, 1992; APPLICATION NOTE AC2, s.d.):

$$\epsilon = \frac{d.C}{\epsilon_0.A} \quad \text{Onde: } \epsilon = \text{constante dielétrica do verniz} \quad \text{Equação 2.1}$$

d = espessura do verniz (cm)
C = capacitância do verniz (F)
 ϵ_0 = permissividade do vácuo ($8,85 \cdot 10^{-14}$ F/cm)
A = área da amostra (cm²)

Corrigindo a Equação 2.1 para valores em μm da espessura do verniz (d), em nF para a capacitância e introduzindo a densidade do verniz (ρ , g/cm³) para uso do valor da camada seca do verniz (PS, g/m²) ao invés da espessura, obtém-se a Equação 2.2 utilizada na avaliação dos dados obtidos, onde é possível considerar o termo $\epsilon \cdot \rho$ como uma constante dielétrica relativa do verniz.

$$\epsilon \cdot \rho = \frac{PS.C}{0,885.A} \quad \text{Onde: } \epsilon \cdot \rho = \text{constante dielétrica relativa do verniz} \quad \text{Equação 2.2}$$

A = área (cm²)
PS = camada seca do verniz (g/m²)
C = capacitância do verniz (nF)

Para checar o cálculo de correção dos valores de capacitância em relação às áreas das amostras, considerou-se que os valores de $\epsilon \cdot \rho$ para vernizes dourados variam em geral de 2,8 a 7,6, enquanto para os vernizes pigmentados brancos, variam de 13,6 a 14,8, mais elevados devido à presença de dióxido de titânio (HOLLAENDER & BRANDSCH, 1995).

Os resultados após tratamento catódico foram analisados com base nos espectros de impedância eletroquímica na forma de diagrama de Bode para o ângulo de fase, obtidos para as latas cheias. Aplicou-se o conceito da frequência de corte (*break point frequency*) sendo os valores da frequência a 60° tomados como parâmetros de comparação das latas estudadas. O ângulo de 60° foi definido em função de corresponder melhor que o de 45° ao ponto de inflexão das curvas. Este procedimento elimina o efeito das diferenças de áreas avaliadas devido ao tamanho diferente das Latas 1, 2 e 3 em relação à Lata 4.

Além disso, foram efetuadas medidas para comparação do desempenho dos dois tipos de vernizes durante 30 dias de imersão (720 horas). Para tanto, foram avaliadas três unidades da Lata 3 e três da Lata 4, por possuírem camada seca de verniz e revestimento de estanho similares, em contato com a mesma solução de tampão fosfato já descrita em volumes calculados para garantir a mesma área de contato para as duas latas (Lata 3 cheia e Lata 4 com eletrólito até a altura de 4,8 cm). Para estas medidas, foi utilizado o *Solartron HF Frequency Response Analyzer SI 1255* acoplado a um Potenciostato / galvanostato *EG&G PAR 273M* comandados pelo *software* para EIS M398, também da *EG&G PAR*.

A amplitude do sinal aplicado foi de 5 mV a partir do potencial de corrosão, com a espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 10^5 Hz a 10^{-1} Hz. As latas foram tomadas como célula eletroquímica e eletrodo de trabalho e eletrodos de calomelano saturado e de platina, respectivamente como eletrodo de referência e contra-eletrodo. Durante o período de imersão, o potencial eletroquímico de equilíbrio do sistema foi monitorado.

Processamento do palmito pupunha

Algumas hortaliças, entre elas o palmito, são muito sensíveis ao calor, de tal forma que, se enlatadas e submetidas a um processo de esterilização, como necessário para conservação de alimentos com pH maior ou igual a 4,5, elas deixariam de ser atrativas sob o ponto de vista de alimentação, pois perderiam a qualidade sensorial desejável, principalmente no que se refere a textura. O palmito pupunha ao natural apresenta valores de pH em torno de 5,6.

A tecnologia desenvolvida para contornar este problema consiste na adição de um ácido comestível, usualmente ácidos orgânicos, à salmoura de enchimento das latas ou vidros, de forma a assegurar um pH de equilíbrio igual ou inferior a 4,5. Com este procedimento, torna-se possível a aplicação de um tratamento térmico mais suave, a pasteurização, preservando a integridade física dos produtos e garantindo a sua inocuidade. Isto é possível porque em pH igual ou inferior a 4,5 as bactérias deterioradoras e/ou produtoras de toxinas não se desenvolvem, como é o caso

do *Clostridium botulinum*, cuja toxina é extremamente prejudicial à saúde humana (BERBARI & PASCHOALINO, 1997).

Assim, a etapa de acidificação tem importância fundamental, pois o pH adequado associado ao tratamento térmico pertinente, é a garantia de o produto apresentar a necessária segurança alimentar em termos de saúde pública. Devido a este processo de acidificação, do ponto de vista de interação embalagem / produto e corrosão de latas, o palmito é considerado um produto ácido.

A seguir são apresentados os detalhes das etapas do processamento do palmito pupunha estudado.

Acidificação do palmito pupunha

A metodologia para obtenção da curva de acidificação utilizada no processamento do palmito encontra-se descrita a seguir (BERBARI & PASCHOALINO, 1997):

- tomar aproximadamente 400 g de uma amostra representativa do palmito, cuja curva de acidificação se quer determinar, e transferir para um liquidificador;
- adicionar duas vezes o peso de palmito de água destilada e homogeneizar. Esta proporção permite uma boa homogeneização sem alterar significativamente o pH;
- tomar uma alíquota de 100 g e determinar o pH inicial, com potenciômetro devidamente calibrado com tampão-padrão de pH = 4,50 ou próximo. Essa alíquota contém 33 g de palmito;
- adicionar, de uma bureta volumétrica, 0,50 ml de solução 5% (50 g/l) de ácido cítrico, misturar e determinar o pH. Para misturar, um agitador magnético é bastante útil. A mistura 1:2 (palmito:água) geralmente permite agitação fácil. Se a mistura for muito consistente pode-se adicionar mais água destilada à alíquota de 100 g, anotando a nova proporção;
- adicionar volumes consecutivos de 0,50 ml de solução de ácido cítrico, misturar e determinar o pH após cada adição, até atingir pH 3,8. Na fase final da titulação, pode-se adicionar parcelas de 1,00 ml de ácido;
- para cada volume (V, ml) de ácido adicionado calcular a porcentagem de ácido sobre o palmito (C_P):

$$C_P = 0,05V \times 3$$

onde: 0,05V corresponde ao peso do ácido necessário para acidificar 33 g de palmito

$$C_P = 0,15V$$

0,15V corresponde ao peso de ácido necessário para acidificar 100 g de palmito

- locar os resultados de pH e as porcentagens de ácido (C_P) em gráfico, com pH na ordenada e C_P na abcissa e traçar a curva.

Determinação da concentração de ácido cítrico na salmoura de enlatamento

O procedimento para determinação da concentração de ácido cítrico a ser utilizada na salmoura de enlatamento encontra-se descrito a seguir:

- ler, na curva de acidificação, a porcentagem de ácido para obter pH = 4,3. Esta deverá ser a quantidade de ácido a ser adicionado ao produto enlatado, para obter pH = 4,3. Obviamente, outros valores de pH podem ser especificados, desde que ofereçam uma margem de segurança adequada, pois o pH final de todas as latas deverá ser inferior a 4,5;
- se, em uma determinada embalagem massa de palmito é M_P e a massa de salmoura M_S , então a concentração de ácido da salmoura (C_S) deve ser:

$$C_S = C_P \times \frac{M_P}{M_S}$$

Nota: Assumiu-se densidade de 1,0 para a salmoura.

- Se o volume exato de solução de ácido usado na acidificação para atingir pH = 4,3 é conhecido, então a concentração de ácido na salmoura pode ser calculada diretamente:

$$C_S = 0,15 \times V \times \frac{M_P}{M_S}$$

Verifica-se que a concentração de ácido na salmoura é uma função das características do palmito (curva de acidificação) e da proporção de palmito para salmoura (M_P/M_S).

A partir da metodologia citada acima foram elaboradas curvas de acidificação para cada data de processamento ou seja, lote de palmito recebido em 04/11/97, lote de palmito recebido em 11/11/97 e lote de palmito recebido em 18/11/97. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 2 e são similares, evidenciando certa uniformidade da matéria-prima utilizada, conforme cálculos para determinação da concentração de ácido cítrico na salmoura apresentados a seguir.

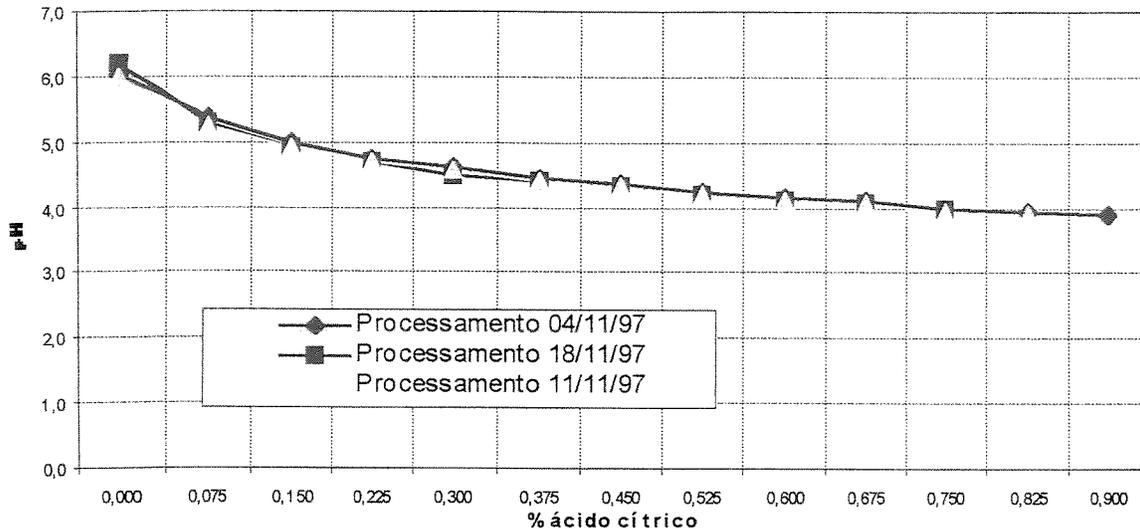


Figura 3.2. Curvas de acidificação características das matérias primas utilizadas.

Com base nas curvas de acidificação obtidas, foram realizados os seguintes cálculos para determinação da concentração de ácido cítrico na salmoura de enlatamento do produto:

1. Processamento realizado em 04/11/97

Embalagem utilizada: vidros com capacidade de 600 ml, sendo 290 g palmito e 275 g de salmoura

$C_p = 0,525$ - dado obtido a partir da curva de acidificação do dia 04/11/97

$C_s = 0,525 \times 290 \div 275 = 0,55\%$ de ácido cítrico

2. Processamento realizado em 11/11/97

Embalagem utilizada: latas de 1 kg, sendo 350 g palmito e 400 g de salmoura

$C_p = 0,45$ - dado obtido a partir da curva de acidificação do dia 11/11/97

$C_s = 0,45 \times 350 \div 400 = 0,40\%$ de ácido cítrico

3. Processamento realizado em 18/11/97

Embalagem utilizada: latas de 0,5 kg, sendo 150 g palmito e 185 g de salmoura

$C_p = 0,45$ - dado obtido a partir da curva de acidificação do dia 18/11/97

$C_s = 0,45 \times 150 \div 185 = 0,36\%$ de ácido cítrico

Em todas as formulações foi utilizado 2% de sal (NaCl) na salmoura.

Processamento

Neste estudo o palmito foi processado em rodela visando melhor aproveitamento da matéria-prima e, conseqüentemente, maior rendimento no processo. As operações envolvidas no processamento do palmito em conserva estão esquematizadas na Figura 3.3 e encontram-se descritas a seguir (PASCHOALINO, 1997):

- colheita

A operação foi conduzida de forma a se evitar pancadas no palmito, as quais, mesmo quando imperceptíveis externamente, podem causar amassamento e/ou fraturas no palmito, tornando-o impróprio para o enlatamento.

- desbaste

A operação foi realizada ainda no campo, e tem por objetivo reduzir o volume e o peso do material a ser transportado. Consistiu no corte das extremidades da porção do estipe da palmeira que contém a parte comestível e na retirada de várias bainhas envolventes, de maneira que restassem apenas 4 para serem removidas no processamento do palmito. A parte correspondente ao “coração” do palmito é formada de tecido vegetal macio e homogêneo do estipe da palmeira, mas não foi aproveitada no presente estudo.

- transporte

O carregamento e o transporte dos talos de palmito foi realizado em caminhão, no período da manhã, cobertos com encerados para proteção contra ressecamento e conduzidos de forma a evitar danos físicos, tais como batidas, amassamentos ou cortes, que poderiam prejudicar a integridade da parte comestível.

- recepção e armazenamento

Os lotes de talos de palmito foram recebidos no Instituto sempre no período da manhã, retirando-se uma amostra significativa (3 talos para cada lote de 150 talos), para que fosse determinada a curva de acidificação dos mesmos. Após o descarregamento, parte do lote

permanecia na planta de processamento e o restante era armazenado em câmara fria a 5°C até que fosse processado. O período de armazenamento não ultrapassou 48 h.

- descascamento (desembainhamento) parcial

Esta operação consistiu na remoção das bainhas fibrosas (capas) que envolviam a parte comestível, devendo restar apenas uma capa que seria removida na operação seguinte. Na operação de desbaste foram deixadas de 3 a 4 capas para proteção da parte macia durante o transporte até a planta de processamento.

- descascamento (desembainhamento) final

Consistiu na retirada da última capa envolvente da parte comestível do palmito.

- corte em rodela

O corte em rodela foi feito com o auxílio de facas de aço inoxidável, que devem ser finas e bem afiadas, e de um gabarito com o comprimento padrão que se pretendia para rodela, que era de 2,0 cm. A operação de corte foi iniciada pela separação da parte nobre do talo, que compreende as folhas em formação, e o “coração” do palmito. Enquanto a parte nobre era cortada em rodela, o coração que não fazia parte do estudo, era descartado. O corte foi interrompido quando se atingiu a parte fibrosa da extremidade do talo. O critério para detectar a parte fibrosa, que não deve ser aproveitada, é baseado na resistência que a textura oferece à penetração da lâmina da faca.

- acondicionamento

O acondicionamento do palmito foi feito em latas e vidros. Foram utilizadas latas de 0,5 kg (73,3 mm x 111mm), com aproximadamente 150 g de palmito e 185 g de salmoura; de 1 kg (99,5 mm x 118mm), com aproximadamente 350g de palmito e 400g de salmoura e vidros de 600 ml, com aproximadamente 290 g de palmito e 275 g de salmoura. O acondicionamento foi feito manualmente.

- Determinação da massa

A massa foi determinada em balança de prato, com capacidade para 5 kg. É indispensável o controle rigoroso da massa do palmito em cada embalagem, pois disto depende a correta acidificação do produto final após atingir o equilíbrio.

- adição de salmoura de enlatamento

A salmoura de enchimento foi formulada de acordo com a curva de acidificação previamente determinada para o lote de palmito a ser processado e da massa de enchimento do palmito. A massa de palmito e a massa de salmoura de cada embalagem foram controladas dentro de uma variação bastante reduzida para se conseguir a acidificação segura. O enchimento das latas foi feito com salmoura aquecida até a ebulição para favorecer a operação de exaustão, que se segue. No caso dos vidros, foi adicionada salmoura a frio, para se evitar o choque térmico que poderia provocar quebras. O enchimento dos recipientes com a salmoura proveu o espaço-livre mínimo (em torno de 10% em altura) para formação de vácuo e redução da pressão interna durante o cozimento.

- exaustão

A operação de exaustão consiste na retirada parcial dos gases oclusos no interior dos tecidos do palmito e do ar presente no recipiente. Um baixo teor de oxigênio permite reduzir as reações de oxidação e a corrosão, além de provocar a formação de vácuo no interior da embalagem, fator este considerado como indicador de qualidade do produto. O tratamento consistiu na exposição das latas contendo palmito e salmoura, com as tampas apenas apoiadas, a um aquecimento com injeção direta de vapor (contínuo). Neste caso, os gases foram liberados por efeito de expansão térmica. Para obtenção de um vácuo adequado no interior da embalagem, a temperatura do conjunto palmito/salmoura foi controlada e mantida acima de 90°C, ao final da exaustão. Para os vidros com tampa de rosca, que aliviam a pressão durante o cozimento, não foi necessário fazer a exaustão, uma vez que ela ocorreu no cozimento.

- fechamento hermético dos recipientes

Logo após a exaustão as latas foram hermeticamente fechadas com auxílio de recravadeiras, automática e com dosador para as latas de 1 kg e semi-automática para as latas de 0,5 kg. Os potes de vidros foram fechados manualmente.

- cozimento (pasteurização)

Consiste no tratamento das latas ou vidros do palmito em “banho-maria”, ou seja, em água fervente, por período de tempo suficiente para destruir as células vegetativas de microrganismos deterioradores, e para acertar a textura desejada no produto. Os tempos de cozimento podem variar segundo a textura que se pretende no produto e a embalagem utilizada. Neste processamento foram utilizados 45 minutos para pasteurizar os vidros e as latas de 1 kg e 40 minutos para as latas de 0,5 kg. O cozimento foi realizado em tanques metálicos providos de serpentinas de vapor em seu interior e de cestos de chapa perfurada para conter as embalagens.

- resfriamento

Consistiu na imersão dos cestos contendo as embalagens em tanques semelhantes aos utilizados no cozimento, porém com circulação contínua de água a temperatura ambiente. As latas foram resfriadas até temperatura ao redor de 40°C para se atingir a secagem da sua superfície externa. Os potes de vidros passaram por um resfriamento gradativo, de forma a se evitar o choque térmico que pode causar quebras. A operação foi realizada com adição de água corrente ao próprio tanque de cozimento.

- incubação

A incubação tem por objetivo permitir a entrada em equilíbrio do conteúdo do recipiente, ou seja, as trocas de sal e ácido entre salmoura e palmito. Durante a quarentena de 15 dias, falhas na pasteurização que possam ter ocorrido por diversas razões (sub-cozimento, defeitos na recravação ou fechamento e microvazamentos), as quais permitem ou o crescimento dos microrganismos e conseqüente estufamento das latas, ou provocam turvamento da salmoura, ou ainda vazamento nos vidros, podem se identificadas e os produtos com defeitos descartados.

- armazenamento

Os lotes de cada tipo de lata foram divididos em dois blocos e estocados em duas condições: em câmara a 35°C e à temperatura ambiente. Os potes de vidro foram estocados em câmara refrigerada a 4°C - 8°C.

Avaliação inicial do produto processado

O produto recém processado foi submetido à determinação do nível de vácuo, por meio de vacuômetro adaptado para perfuração das embalagens e com escala de 0 a 30 polegadas de mercúrio, e de pH de equilíbrio, por meio de potenciômetro (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985), após homogeneização do palmito com a salmoura. Além disso as amostras foram encaminhadas para análise microbiológica, a qual seguiu metodologia descrita por VANDERZANT & SPLITTSTOESSER (1992) e pelo FDA (1984). As avaliações periódicas não puderam ser realizadas antes do resultado das análises microbiológicas por motivos de segurança.

Avaliação periódica do produto estocado

Para acompanhamento dos processos corrosivos decorrentes da interação embalagem-produto durante a estocagem do produto processado, foram efetuadas periodicamente (inicialmente a cada 60 dias e ao final a cada 30 dias) as avaliações descritas a seguir.

Análises físicas

- **pH:** potenciometricamente, segundo metodologia descrita em INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985);
- **vácuo:** por meio de vacuômetro adaptado para perfuração das embalagens e com escala de 0 a 30 polegadas de mercúrio;
- **espaço livre bruto:** definido como a distância da extremidade da recravação até a superfície da salmoura e determinado por meio de régua em “T”, com sonda milimetrada;
- **massa bruta, massa líquida e massa drenada:** determinados de acordo com metodologias descritas pelo *Codex Alimentarius* (1970);

- **Determinação instrumental da cor:** determinada pelo sistema *Hunter*, leitura por reflexão, nas rodelas de palmito e na salmoura, utilizando-se o espectrofotômetro COMCOR modelo MS 1500 plus. com configuração “*dreol*”, iluminante “C” e ângulo de observação de 10° e expressa por meio dos parâmetros luminosidade (L_{Hunter}), intensidade de vermelho (a_{Hunter}) e intensidade de amarelo (b_{Hunter}). O equipamento foi calibrado com cerâmica, especular difuso e área de observação padrão.

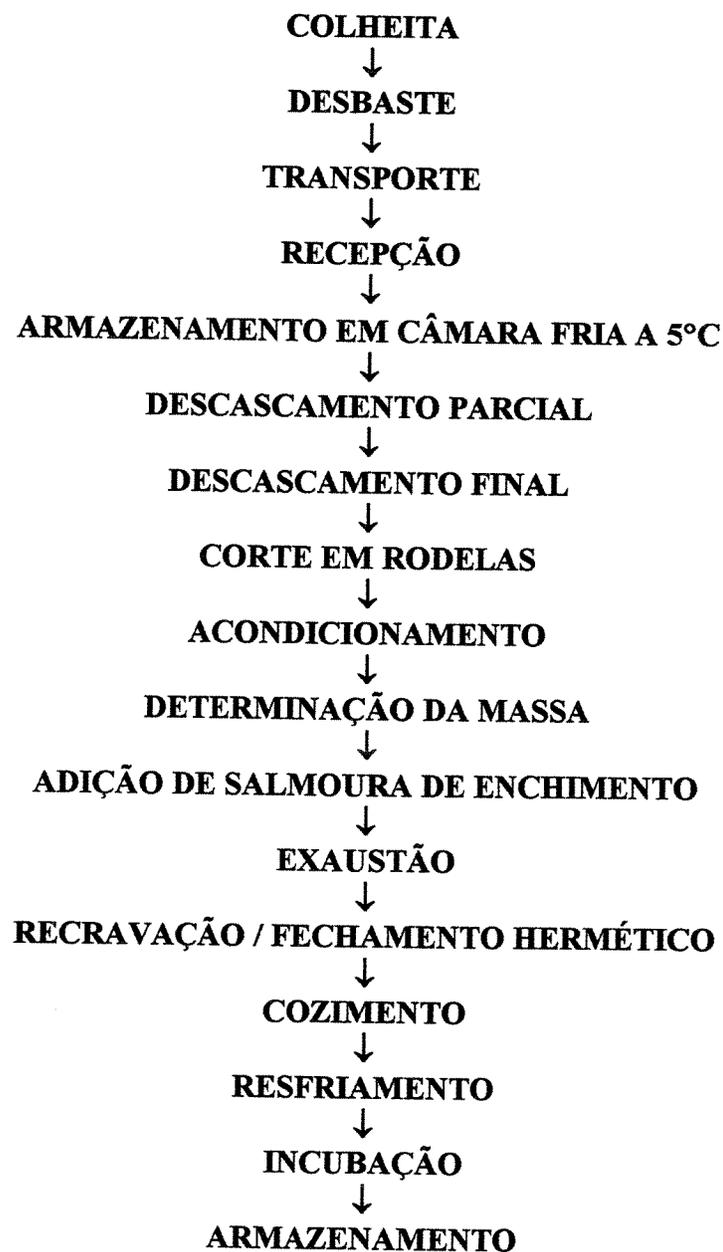


Figura 3.3. Etapas básicas do processamento de palmito pupunha em conserva.

Análises químicas

- **Acidez:** por meio de titulação com hidróxido de sódio 0,1 N, segundo metodologia descrita por CARVALHO *et al* (1990);
- **metais dissolvidos:** o teor de ferro, cobre, estanho e chumbo dissolvidos no produto foi determinado por meio de espectrômetro de emissão atômica por plasma marca *Baird Analytical instruments Division*, modelo ICP2000 (IMO, 1990) com preparo das amostras segundo métodos descritos por HORWITZ (1975).

Avaliações visuais quanto a integridade e grau de corrosão das latas

- **Aspecto interno das latas:** o corpo, tampa e fundo das latas foram avaliados visualmente após abertura na lateral. A região de solda foi avaliada com auxílio de Lupa com aumento de 20 vezes. Os resultados foram expressos em termos de “graus de corrosão” definidos por meio da seguinte escala descritiva:

GRAU 1. Verniz bem aplicado, sem falhas ou manchas;

GRAU 2. Verniz aplicado satisfatoriamente; poucos riscos, alguns pontos pretos espalhados na superfície, sem manchas;

GRAU 3. Aspecto regular; começo de desestanhamento sob a película de verniz ou presença de manchas pretas na superfície;

GRAU 4. Aspecto ruim; desestanhamento ou manchas pretas em quase toda a superfície da lata;

GRAU 5. Aspecto muito ruim; superfície quase totalmente tomada por corrosão.

Para representação do aspecto típico das latas ao final da estocagem, utilizou-se um sistema de estereoscópio *Olympus SZX9* e processador de imagem *Image-Pro Plus* versão 4.0 para análise da superfície da folha metálica sob o verniz. Para tanto, os vernizes foram retirados com algodão após imersão em acetona comercial.

Avaliação sensorial

Foi realizada uma Análise Descritiva Quantitativa (MEILGAARD *et al*, 1991), efetuada por equipe selecionada e treinada, utilizando o sistema computadorizado de análise sensorial *Compusense* versão 4.2 e o modelo de ficha de avaliação apresentado no Anexo I, desenvolvido para avaliação específica de palmito por MORI *et al* (1989), sendo utilizadas escalas lineares de 10 cm ancoradas a 1 cm de cada extremidade de acordo com cada atributo, solicitando-se aos julgadores marcar com um traço vertical nas escalas as intensidades percebidas para cada atributo sensorial descrito e tomando-se os valores em centímetros correspondentes a cada avaliação como resultado. O palmito acondicionado em pote de vidro e estocado a 8°C foi apresentado como referência (“amostra padrão”) e como amostra codificada entre as demais acondicionadas em latas, seguindo um delineamento experimental de blocos completos casualizados. As avaliações de cor do palmito e aparência da salmoura foram conduzidas em cabine com luz do dia, apresentando-se o palmito em rodela, em recipiente branco com a codificação das amostras, e a salmoura em tubos de vidro fixados em suporte com fundo branco. Após estas avaliações os provadores deslocavam-se até as cabines individuais, equipadas com o sistema computadorizado e com luz vermelha, procedendo-se as avaliações de textura, odor e sabor do palmito, sendo as amostras apresentadas em pedaços e com codificação de três dígitos aleatórios, idêntica a apresentada na cabine com luz do dia.

Amostragem

As avaliações físicas e visuais foram efetuadas em unidades aleatoriamente amostradas dos lotes estocados, sendo cinco unidades de cada uma das latas de 0,5 kg estudadas e três unidades de potes de vidro e Lata 4, os quais continham maior quantidade do produto. Para realização das análises químicas e sensoriais, foram utilizadas amostras compostas representativas de cada embalagem, obtidas a partir da homogeneização do produto retirado de cada unidade de embalagem amostrada. A utilização de amostras compostas teve como objetivo uniformizar as avaliações, ou seja, garantir certa homogeneidade entre a amostra avaliada sensorialmente e a submetida às avaliações químicas, para as quais há interesse no estudo das correlações entre as características sensoriais e o teor de ferro que se incorpora no produto.

Análise estatística dos dados

Os dados obtidos na avaliação sensorial periódica dentro de cada época de avaliação foram submetidos a análise de variância e Teste de Tukey para comparação das médias para cada atributo e entre as embalagens estudadas. Ao final do estudo, efetuou-se análise de regressão linear dos valores obtidos para os atributos de qualidade mais críticos, quais sejam, sabor estranho, sabor metálico e grau de qualidade, em relação ao tempo de estocagem (HOFFMANN & VIEIRA, 1987).

Determinação do *threshold* do sabor metálico causado pela presença de ferro

Para determinação do *threshold* de reconhecimento do sabor metálico no palmito pupunha utilizou-se a equipe de julgadores selecionada e treinada para a avaliação do produto durante o estudo e soluções de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em água e na pupunha homogeneizada com a salmoura em liquidificador, aplicando-se os seguintes métodos sensoriais: teste de sensibilidade (ISO/DIS 3972, 1990) e o método de escalas para avaliação de grau de diferença proposto por LUNDAHL *et al* (1986) e modificado quanto à escala por COSTELL *et al* (1994).

Conduziu-se inicialmente uma etapa de familiarização da equipe com o sabor metálico em água e no palmito pupunha por meio de testes de sensibilidade (ISO/DIS 3972, 1990), com o objetivo de conscientizar os provadores quanto ao estímulo a ser detectado e, ao mesmo tempo, selecionar as concentrações de ferro para os testes finais. Para tanto utilizou-se a equipe inicialmente composta por 15 julgadores aos quais foram apresentadas 8 diluições em ordem crescente de concentração de ferro, ensinando aos julgadores os diferentes tipos de *threshold*: o *threshold* de detecção (valor mínimo de um estímulo sensorial necessário para causar uma sensação que não precisa ser identificada), o *threshold* de reconhecimento (valor mínimo de um estímulo sensorial que permite a identificação da sensação percebida) e *threshold* de diferença (valor da menor diferença perceptível na intensidade física de um estímulo). As diluições utilizadas foram apresentadas em concentrações ascendentes e descendentes, com diluições repetidas de mesma concentração, aleatoriamente inseridas na ordem de apresentação, em

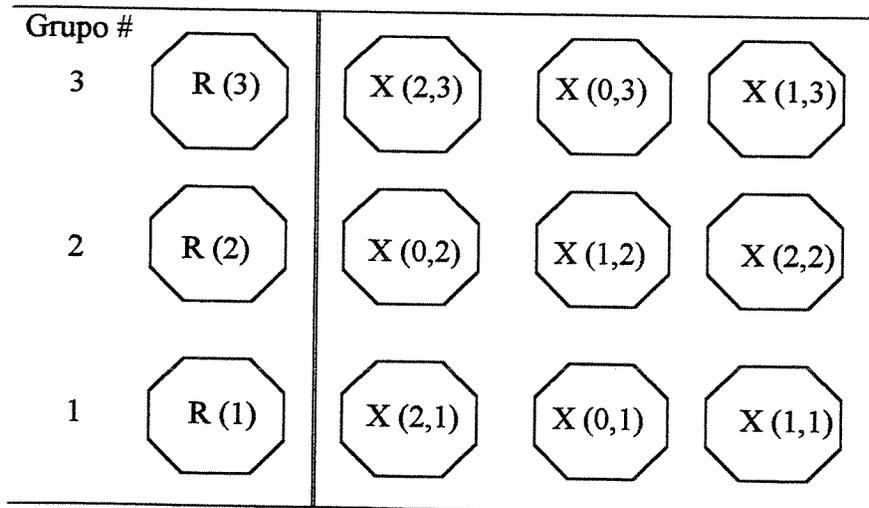
recipientes codificados com números aleatórios de três dígitos. Para água, as concentrações utilizadas foram, em mg/kg de ferro: 0,14, 0,18, 0,26, 0,38, 0,54, 0,78, 1,13 e 1,20. Para o palmito pupunha: 5, 10, 15, 20 e 25 mg de ferro/kg. Os julgadores foram instruídos a provar uma amostra de cada vez, lavando a boca e utilizando pão branco sem casca para eliminar gostos residuais entre as amostras e registrar, para cada amostra, o resultado da seguinte forma e identificando o sabor percebido:

0	Nenhum sabor percebido;
X	Sabor percebido;
XX, XXX, XXXX, etc	Diferença identificada na concentração.

As soluções, tanto de água mineral natural, quanto de palmito pupunha, foram preparadas a partir da adição de sulfato ferroso heptahidratado em quantidades do sal calculadas para se obter as concentrações desejadas de íons de ferro em solução. Para checar as concentrações de ferro obtidas, as soluções assim preparadas contendo 5, 10, 15, 20 e 25 mg de ferro/kg foram submetidas à determinação instrumental de ferro segundo o método utilizado no acompanhamento da estocagem e descrito anteriormente. Os resultados desta determinação serviram como calibração das quantidades adicionadas nos testes subsequentes, ou seja, foram utilizados para corrigir os valores de concentração calculados.

Após a etapa preliminar descrita, procedeu-se uma etapa de seleção de julgadores para o teste final. Nesta etapa, aplicou-se o método de comparação múltipla quanto à diferença de sabor metálico, com o uso de escala linear de 10 cm ancorada nas extremidades por “nenhuma diferença” e “muita diferença”. Foram utilizadas soluções aquosas contendo 0, 3, 6 e 12 mg de ferro/kg. A cada sessão cada julgador recebeu uma amostra de referência (sem adição) e quatro amostras codificadas relativas às concentrações estudadas, incluindo a própria amostra de referência, sendo solicitado marcar na escala o grau de diferença quanto ao sabor metálico entre cada amostra e a referência. Os testes foram repetidos por quatro vezes e os resultados analisados por meio de análise de variância a dois fatores, amostras e sessões, sendo selecionados os julgadores com valor da estatística F significativo ao nível de erro de 5% para o fator amostras, o que indica uma boa discriminação entre as amostras, e não significativo para o fator sessões, o que indica boa repetibilidade entre as avaliações. Treze julgadores concluíram todo o procedimento, ou seja, puderam participar de todas as sessões de avaliação desta etapa.

Os julgadores selecionados participaram então da etapa final de determinação do *threshold sensorial* do sabor metálico em palmito pupunha. Nesta etapa aplicou-se o método semi-ascendente de comparação pareada quanto à diferença proposto por LUNDAHL *et al* (1986) associado ao uso de escalas lineares de 10 cm ancoradas nas extremidades por “nenhuma diferença” e “muita diferença”, sugerido por COSTELL *et al* (1994), tendo sido avaliadas porções preparadas de pupunha adicionadas de 0, 1,5, 3, 6, 12, 24 e 48 mg de ferro/kg, de acordo com o procedimento sugerido pela ASTM (1996) que prevê o uso de um fator 2 de aumento entre as concentrações testadas, seguindo o delineamento experimental esquematizado na Figura 3.4. Assim, 12 amostras foram arranjadas em 3 grupos, cada grupo incluindo uma amostra de referência (concentração 0, ou seja, sem adição) e 3 outras amostras codificadas apresentadas em ordem aleatória para cada julgador. Estas amostras codificadas consistiam de 2 amostras de concentrações adjacentes e em ordem crescente e uma referência codificada, sendo solicitado ao julgador indicar na escala o grau de diferença quanto ao sabor metálico entre cada uma das amostras codificadas e a referência. Assim, cada julgador recebeu a cada sessão quatro amostras, sendo o delineamento repetido por quatro vezes. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente de acordo com o procedimento descrito por LUNDAHL *et al* (1986): as amostras foram agrupadas, formando o Grupo 1, correspondente à comparação entre as concentrações 1,5 mg/kg e 3mg/kg, o Grupo 2 para as concentrações 6 mg/kg e 12 mg/kg e o Grupo 3, concentrações 24 mg/kg e 48 mg/kg. Os dados obtidos para cada julgador nas quatro repetições efetuadas foram normalizados em relação ao valor da escala atribuído para a referência codificada dentro de cada grupo e submetidos a uma análise de variância completa considerando isoladamente os fatores provador, grupo, interação provador X grupo, amostra em cada grupo e interação provador X amostra em cada grupo. A significância de cada um destes fatores foi verificada com base no valor da estatística F ao nível de erro de 5%. A seguir, as médias das amostras de cada concentração, normalizadas em relação à referência codificada, foram analisadas estatisticamente dentro de cada grupo em relação à nota zero da escala utilizada por meio do Teste *t* de Student ao nível de erro de 1%. O Teste *t* de Student ao nível de erro de 1% foi repetido para comparação das médias entre os grupos, até ser definido o intervalo de concentrações em que há diferença estatisticamente significativa ao nível de erro de 1% em relação ao zero da escala.



Amostras ordenadas aleatoriamente dentro das linhas consistem em duas amostras na seqüência de 6 amostras com diferentes quantidades adicionadas ($X(1,j)$ e $X(2,j)$) e um controle codificado ($X(0,j)$ idêntico à amostra de referência).

Figura 3.4. Esquema de apresentação das amostras para determinação de *threshold* sensorial, incluindo uma amostra de referência ($R(j)$) e três amostras apresentadas em ordem aleatória ($X(i,j)$), onde $i = 0, 1, e 2$ para cada uma das três linhas ($j = 1, 2, 3$) (LUNDAHL *et al*, 1986).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Caracterização das Latas Estudadas

Os resultados obtidos na determinação da camada seca e avaliação da porosidade (ensaio químico) dos vernizes aplicados nas latas estudadas são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Observa-se que, entre as latas com verniz tipo epóxi-fenólico (Latas 1, 2 e 3), a Lata 3 é a que apresentou menor quantidade de poros na região da solda, em concordância com o maior revestimento nominal de estanho e com a maior camada seca de verniz detectada. Estas latas não apresentaram diferenças quanto à presença de poros no corpo e tampa, enquanto para o fundo verifica-se um desempenho superior da Lata 2 frente ao ensaio químico para avaliação da porosidade do verniz. A Lata 4 apresentou grande quantidade de poros na região de solda e na tampa, apesar da grande camada seca de verniz encontrada, devendo-se mencionar que os vernizes pigmentados de cor branca, como o poliéster aplicado nesta embalagem, favorecem a visualização de qualquer tipo de defeito na superfície.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados médios obtidos na avaliação eletroquímica da porosidade dos vernizes, também apresentados na Figura 4.1 na forma de histograma de distribuição, evidenciando a maior faixa de porosidade encontrada em cada tipo de lata, os quais

indicam que as latas 1 e 3 apresentaram maior frequência de latas com maiores valores de corrente, ou seja, com níveis de porosidade na embalagem como um todo, mais críticos. Este ensaio é mais sensível do que o ensaio químico para avaliação da porosidade de vernizes, permitindo detectar pontos de descontinuidade do verniz nem sempre visualmente detectados por meio do ensaio químico.

Quanto à aderência de vernizes, na avaliação de 8 corpos-de-prova de cada tipo de lata, todas as amostras obtiveram Grau 0 no ensaio da fita adesiva, exceto o corpo da lata 3, que apresentou Grau 1, revelando assim uma elevado nível de qualidade das amostras quanto a este parâmetro. O mesmo se pode dizer quanto ao grau de cura dos vernizes de todas as amostras, pois os 4 corpos-de-prova avaliados de cada amostra apresentaram excelente desempenho frente aos testes aplicados, não absorvendo vapor de água e nem se dissolvendo facilmente no ensaio com metil-etil-cetona.

Tabela 4.1. Valores médios obtidos na determinação da camada seca de verniz das latas estudadas (g/m^2)*.

	Corpo	Tampa e Fundo
Lata 1	10,1 / 0,3 (9,9 – 10,5)	10,1 / 0,5 (9,4 – 10, 7)
Lata 2	9,1 / 0,5 (8,5 – 9,9)	9,4 / 0,4 (8,9 – 9,8)
Lata 3	14,0 / 0,9 (12,7 – 15,4)	7,3 / 0,3 (6,0 – 7,8)
Lata 4	15,8 / 1,7 (14,0 – 18, 9)	21,3 / 0,6 (20,4 – 22,1)

*Resultados entre 6 determinações expressos como Média/Desvio-padrão (intervalo de variação).

Tabela 4.2. Valores médios obtidos na avaliação da porosidade do verniz das latas estudadas (número de poros observados visualmente)*.

	Tampa	Corpo	Fundo	Região da Solda***
Lata 1	81 / 42 (22- 140)	0	2 / 4 (0 - 10)	52 / 37 (32 - 109)
Lata 2	81 / 42 (22- 140)**	0	0	28 / 23 (0 - 59)
Lata 3	81 / 42 (22- 140)**	0	3 / 5 (1 - 12)	3 / 3 (0 - 8)
Lata 4	192 / 69 (106-299)	0	11 / 15 (0 - 33)	140 / 76 (69 - 263)

* Resultados entre 5 determinações expressos como Média/Desvio-padrão (intervalo de variação).

** Considerar os mesmos valores apresentados para as lata 1, pois as tampas eram de um único lote.

*** Poros observados com o auxílio de Lupa Spencer com aumento de 25X.

Tabela 4.3. Valores médios obtidos na avaliação da porosidade do verniz das latas estudadas pelo método eletroquímico (mA/lata)*.

	Corrente (mA / lata)
Lata 1	65,05 / 20,25 (33,7 – 112,2)
Lata 2	34,18 / 4,67 (29,1 – 53,2)
Lata 3	60,25 / 9,75 (43,0 – 94,9)
Lata 4	37,12 / 9,76(24,4 – 55,5)

*Resultados entre 30 determinações expressos como Média/Desvio-padrão (intervalo de variação).

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados obtidos na determinação do revestimento de estanho das latas, os quais não estão de acordo com o revestimento nominal descrito para a Lata 3, pois para o revestimento nominal de 8,4 g/m², o valor médio mínimo aceito é de 7,85 g/m². Por outro lado a Lata 1 apresenta valores médios acima do mínimo requerido para a especificação nominal de 2,8 g/m², que é de 2,4 5g/m² (FARIA *et al*, 1990).

Tabela 4.4. Valores médios obtidos na determinação da camada de estanho das latas estudadas (g/m²)*.

	Tampa	Corpo	Fundo
Lata 1	**	3,32 / 0,38 (2,89 – 3,62)	**
Lata 2	**	5,37 / 0,64 (4,66 – 5,62)	**
Lata 3	**	5,11 / 0,45 (4,39 – 5,51)	**
Lata 4	5,12 / 0,35 (4,90 – 5,52)	5,79 / 0,48 (5,24 – 6,13)	4,98 / 0,43 (4,60 – 5,44)

*Resultados entre 3 determinações expressos como Média/Desvio-padrão (intervalo de variação).

** Folha cromada

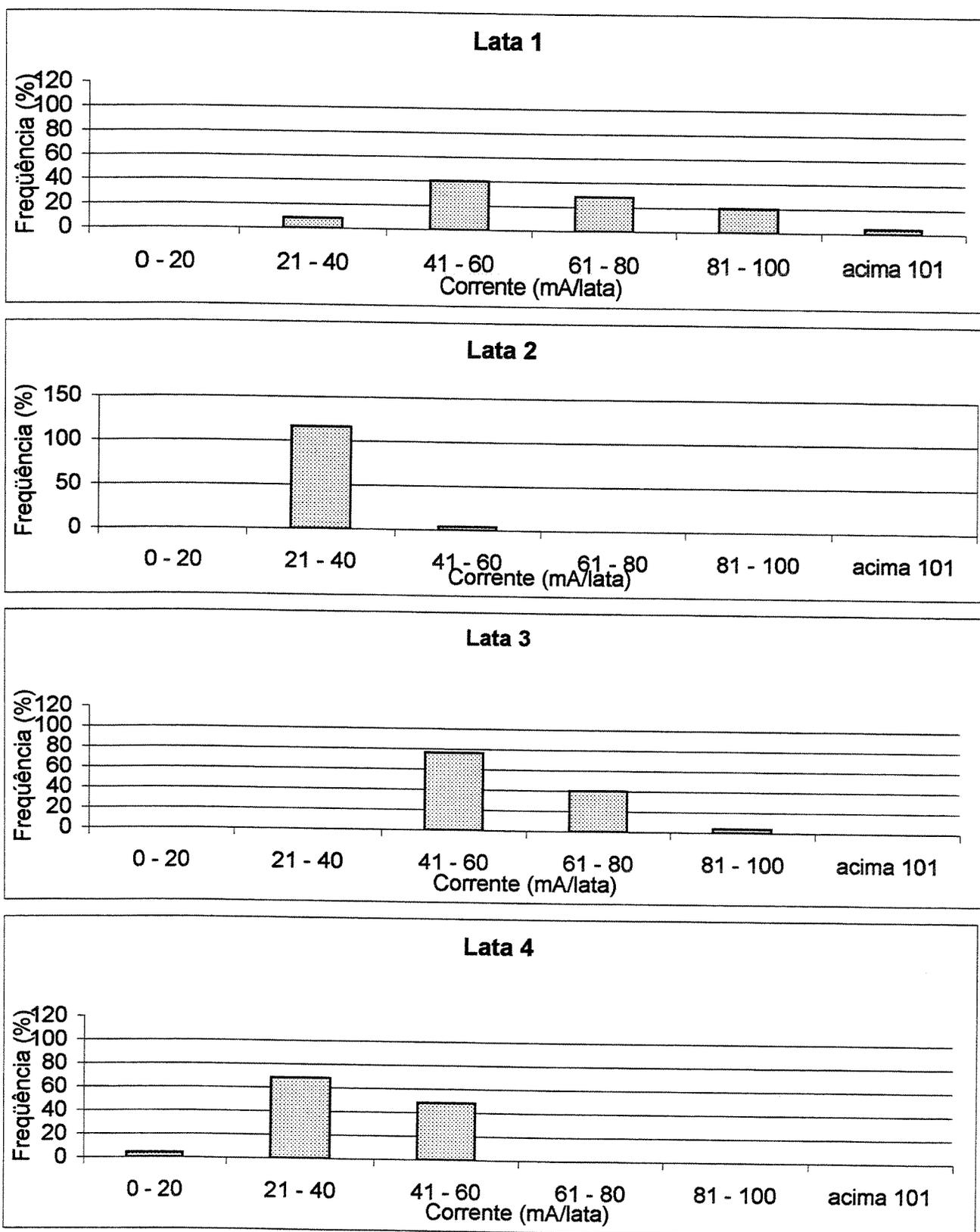


Figura 4.1. Histograma de distribuição em frequência da corrente elétrica medida no ensaio eletroquímico para avaliar a porosidade do verniz aplicado nas latas estudadas.

Avaliação Inicial do Produto Processado

Os resultados obtidos na avaliação dos principais parâmetros de qualidade do palmito em conserva, quais sejam, vácuo e pH, imediatamente após os processamentos, encontram-se no Tabela 4.5.

As amostras de todos os processamentos realizados, submetidas à análise microbiológica, apresentaram-se comercialmente estéreis, não sendo detectados, após a incubação, microrganismos capazes de se desenvolver no produto.

Tabela 4.5. Valores médios obtidos nas determinações de vácuo e pH para controle dos processamentos efetuados.

Amostra / Data de processamento	Vácuo (pol. Hg)	pH de equilíbrio
• Vidro - 05/11/97		
Média*	14,5	4,10
Desvio-padrão	2,8	0,00
Intervalo de variação	10,5 – 17,0	4,10 – 4,10
• Lata 4 - 11 e 12/11/97		
Média*	13,4	4,04
Desvio-padrão	0,7	0,12
Intervalo de variação	12,5 – 14,0	3,90 – 4,20
• Latas 1, 2 e 3 - 18 e 19/11/97		
Média**	15,0	4,13
Desvio-padrão	0,61	0,07
Intervalo de variação	14,5 – 16,0	4,05 – 4,20

* Resultado de 4 determinações

** Resultado de 5 determinações

Avaliação Periódica do Produto Estocado

Estocagem a 35°C

Para a estocagem a 35°C, são apresentados na Figura 4.2 os resultados médios obtidos nas determinações de vácuo nas embalagens estudadas ao longo da estocagem. Este é um importante parâmetro de qualidade de alimentos termicamente processados e, no caso de estudos de processos corrosivos, é um bom indicativo dos níveis de corrosão, uma vez que a perda de vácuo está diretamente relacionada à formação de hidrogênio como consequência das reações eletroquímicas associadas à corrosão, podendo chegar, em casos extremos, à completa perda de vácuo e até ao estufamento da lata (MANNHEIM & PASSY, 1982). Verifica-se um comportamento diferenciado entre as latas e o vidro, sendo que para as latas a diminuição do nível de vácuo é bastante definida, embora entre limites pequenos principalmente para as latas 1, 2 e 3. Para a lata 4 a variação dos valores médios encontrados durante a estocagem é maior. O aparente aumento do nível de vácuo no início da estocagem em todas as embalagens muito provavelmente é devido ao consumo de oxigênio residual que permanece ocluído no produto ou no espaço livre da embalagem, sendo consumido em reações de corrosão do material de embalagem ou de oxidação do produto (MANNHEIM & PASSY, 1982).

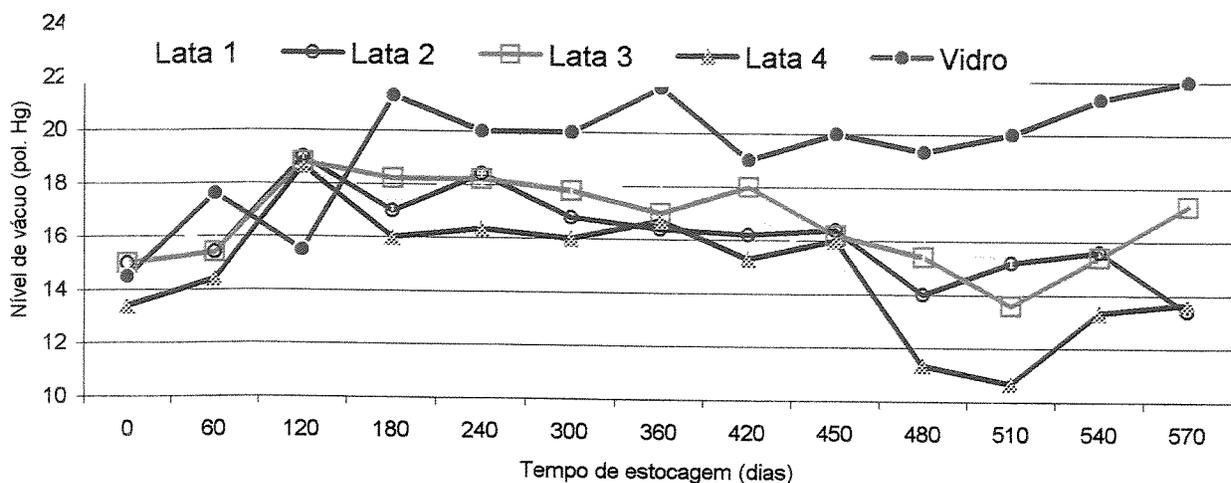


Figura 4.2. Variação do nível de vácuo nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem a 35°C.

Para as determinações de espaço-livre bruto e massa bruta, líquida e drenada do palmito acondicionado nas diferentes embalagens, observou-se que estes parâmetros de qualidade mantiveram-se adequados durante a estocagem em todas as embalagens estudadas, indicando um bom controle das etapas de processamento. Da mesma forma, a acidez e o pH variaram dentro de faixas pequenas em todas as embalagens durante os 570 dias de estocagem a 35°C: a acidez variou de 0,27 g a 0,40 g de ácido cítrico anidro por 100 g de amostra e o pH de 3,7 a 4,2.

Nas Figuras 4.3 a 4.5 são apresentados os valores médios obtidos na avaliação instrumental da cor respectivamente para os parâmetros luminosidade (L_{Hunter}), intensidade de vermelho (a_{Hunter}) e intensidade de amarelo (b_{Hunter}). Observa-se que a luminosidade, cujas medidas podem variar de 0 (preto) a 100 (branco), sofreram diminuição em todas as latas, evidenciando certo grau de escurecimento do palmito ao longo da estocagem. Na embalagem de vidro o palmito pupunha manteve-se praticamente inalterado quanto a este parâmetro, o que se deve não somente ao tipo de embalagem, mas às condições de estocagem desta amostra tomada como referência (refrigeração, em ausência de luz). O mesmo se observa para a intensidade de vermelho, que pode variar de +100 (correspondente ao vermelho) até -80 (correspondente ao verde), exceto para o valor obtido a 540 dias de estocagem, o qual provavelmente é devido a algum erro experimental não detectado durante a análise. A intensidade de amarelo, que pode variar de +70 (correspondente ao amarelo) até -100 (correspondente ao azul) apresentou alguma diminuição no início da estocagem e depois estabilizou-se para todas as embalagens, observando-se maiores valores de intensidade amarela para o palmito acondicionado nos potes de vidro, indicando que as embalagens metálicas contribuíram de alguma forma para menor alteração da cor amarelada do palmito.

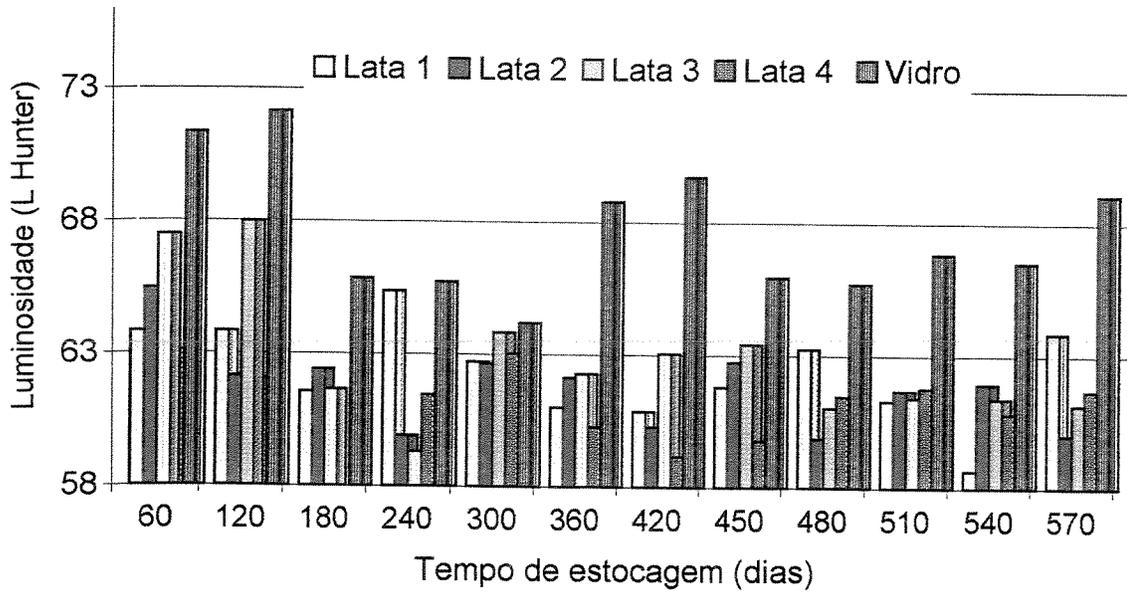


Figura 4.3. Valores médios obtidos na determinação da luminosidade (L_{Hunter}) do palmito durante a estocagem a 35°C.

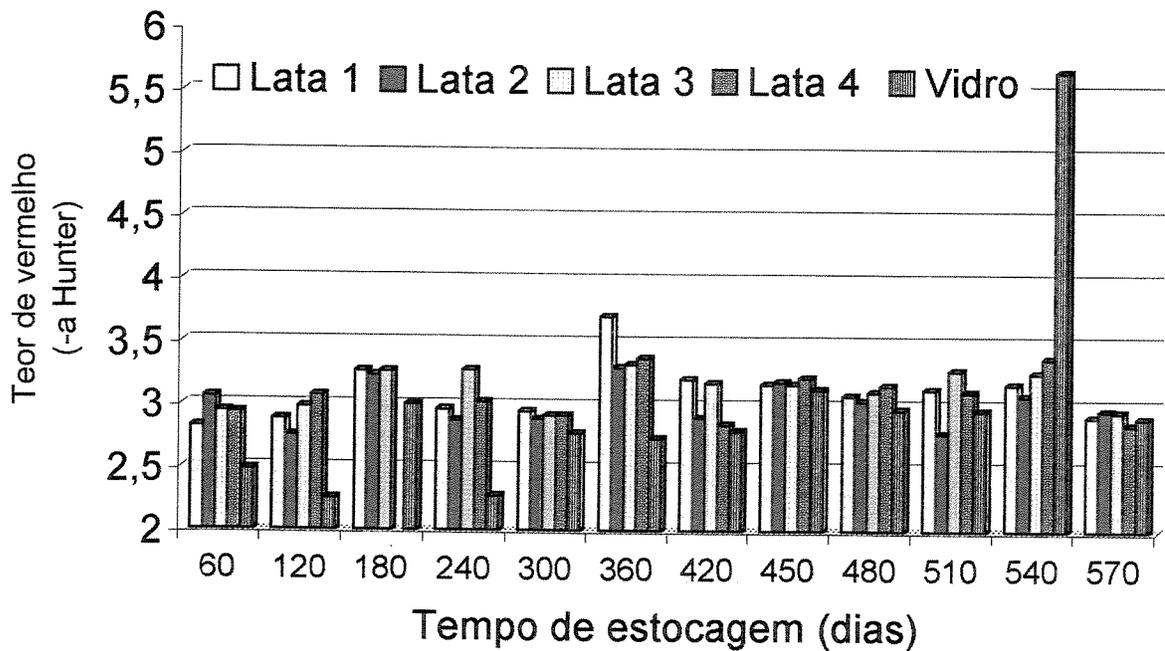


Figura 4.4. Valores médios obtidos na determinação da intensidade de vermelho ($-a_{\text{Hunter}}$) do palmito durante a estocagem a 35°C.

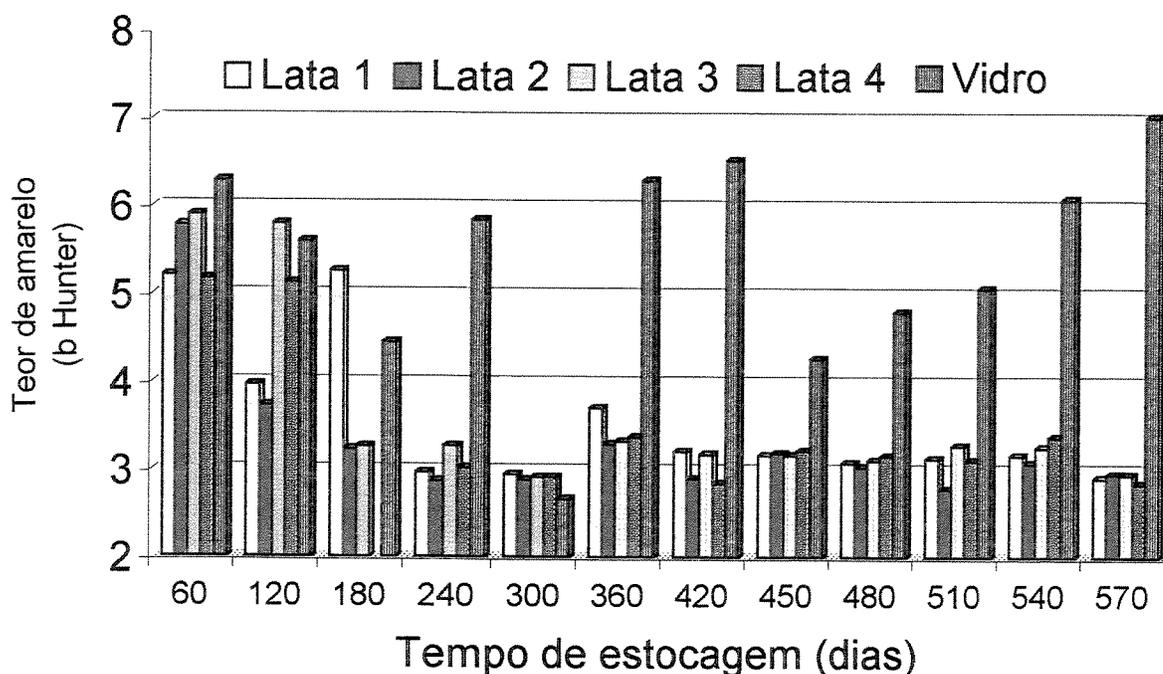
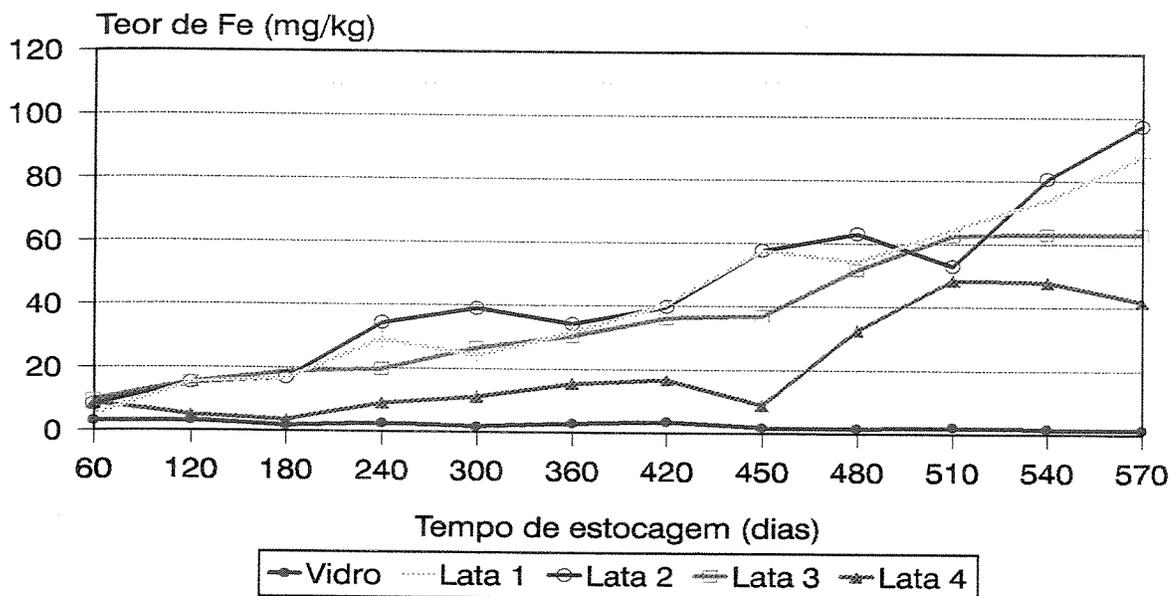


Figura 4.5. Valores médios obtidos na determinação da intensidade de amarelo (b_{Hunter}) do palmito durante a estocagem a 35°C.

No acompanhamento do teor de metais que se dissolveram no produto durante a estocagem a 35°C não foi detectada a presença de chumbo em nenhuma das embalagens estudadas, sendo o limite de detecção do método equivalente a 0,200 mg/kg. Para os teores de cobre, não foi observada nenhuma tendência de aumento na dissolução deste metal em nenhuma das embalagens, tendo os valores médios encontrados variado de 0,34 mg/kg a 1,86 mg/kg ao longo da estocagem em todas as embalagens estudadas, inclusive no vidro. Este resultado indica não haver influência de resíduos do eletrodo de cobre utilizado no processo de soldagem elétrica do corpo das latas que pudesse interferir nas reações de interação latas-palmito durante a estocagem. Para os teores de estanho e ferro no palmito pupunha foi observada uma nítida tendência de aumento da dissolução destes metais das latas e incorporação ao produto durante a estocagem, sendo menor a taxa de migração de estanho que a de ferro, conforme se verifica na Figura 4.6. É possível observar pequenas diferenças no desempenho das Latas 1, 2 e 3, as quais se distinguem da Lata 4 que apresentou a tendência de dissolver menos ferro e mais estanho que as demais. Na Figura 4.6b verifica-se que alguns valores obtidos, notadamente aos 360 dias, 420 dias e 450 dias

não seguem a tendência observada nas demais avaliações, isto é, de aumento no teor de estanho incorporado ao produto durante a estocagem, sugerindo ter ocorrido algum erro experimental não detectado durante as análises.

(a)



(b)

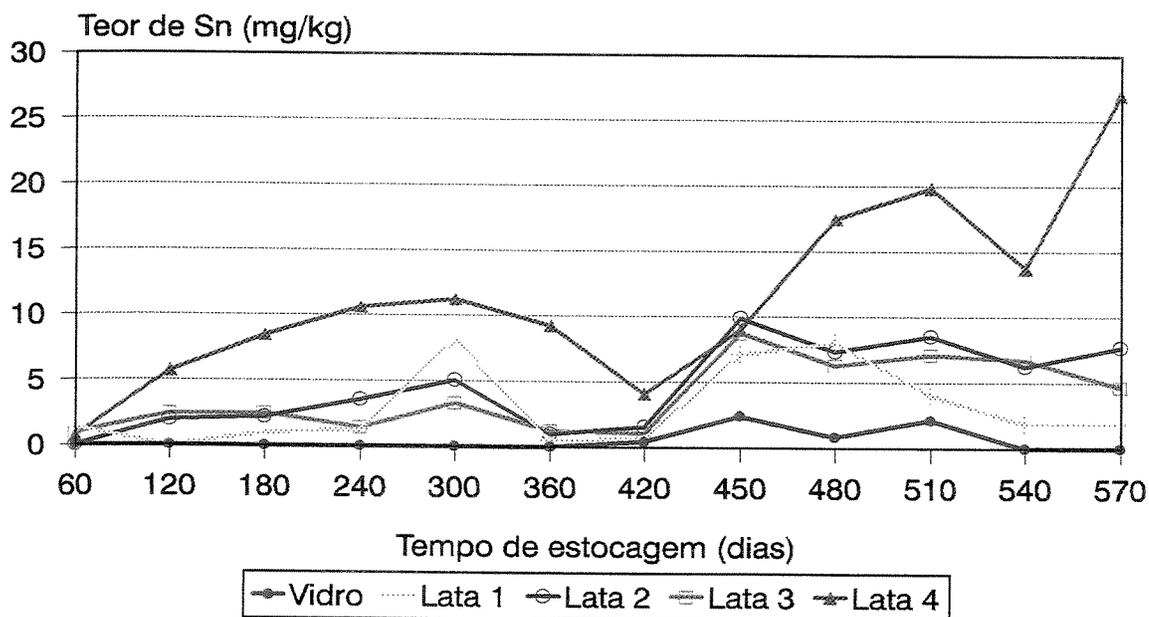


Figura 4.6. Variação dos teores de ferro (a) e estanho (b) dissolvidos no palmito acondicionado nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem a 35°C.

Quanto à análise sensorial, os valores médios obtidos para os diferentes atributos e embalagens avaliados ao longo da estocagem a 35°C são apresentados para cada época de análise nas Tabelas 4.6 a 4.17. Esta forma de apresentação dos resultados deve-se ao interesse em evidenciar os resultados da análise de variância e teste de Tukey para comparação de médias a cada avaliação. Observa-se que, durante os primeiros 240 dias de estocagem, não houve diferença significativa entre as amostras acondicionadas nas diferentes embalagens quanto ao grau de qualidade, o qual, entretanto, obteve valores médios mais baixos do que o esperado. Isto provavelmente ocorreu devido ao sabor diferenciado da variedade pupunha, mais adocicado que as outras variedades mais consumidas (Juçara e Açaí), e à menor acidez que o produto apresentou em relação ao produto do comércio, uma vez que o controle do processamento resulta na adição somente da quantidade necessária de ácido cítrico. Com o transcorrer da estocagem, aparentemente a equipe foi se familiarizando com a variedade e aceitando melhor o produto, sendo que após os 240 dias as diferenças quanto ao grau de qualidade começaram a existir entre as amostras estudadas devido aos tratamentos estudados, isto é, ao efeito das diferentes embalagens.

Verifica-se também que, desde o início, os atributos de cor creme do palmito e aparência da salmoura apresentavam diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% entre as embalagens, sendo o produto acondicionado nas latas em geral considerado mais escuro e com salmoura mais límpida do que o do pote de vidro. A observação visual quanto ao escurecimento do palmito está em concordância com as medidas instrumentais de cor. O odor, a maciez, a fibrosidade e o sabor ácido não apresentaram diferenças de interesse prático durante a estocagem, enquanto o sabor característico de palmito pupunha do produto acondicionado nas latas foi perdendo intensidade com o tempo. Os atributos considerados mais críticos em termos de qualidade e aceitação do produto foram o sabor estranho e o sabor metálico, os quais influenciaram diretamente a qualidade global do palmito pupunha enlatado. Tomando-se como valor limite aceitável o ponto médio da escala de grau de qualidade global, ou seja, o valor 5,0 da escala, observa-se que até os 570 dias de estocagem a 35 °C somente a Lata 2 foi considerada inaceitável, obtendo médias inferiores a 5,0 a partir dos 360 dias de estocagem, quando foi atingido valor médio superior a 5,0 na escala de sabor estranho. O sabor estranho detectado foi descrito como que “lembra a solvente, plástico, queimado” e foi responsável pelos baixos valores de grau de qualidade desta embalagem desde o início da estocagem. Para o sabor metálico, a Lata

2 obteve valor médio superior a 5,0 aos 450 dias de estocagem, sendo a partir desta data interrompida a avaliação sensorial para esta embalagem.

Tabela 4.6. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 60 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	5,0 / 1,7 a	4,4 / 2,4 ab	3,7 / 1,0 abc	2,8 / 1,2 bc	2,1 / 1,0 c
Aparência da salmoura	2,4 / 1,1 b	3,8 / 1,7 a	2,5 / 1,1b	1,2 / 0,5 c	4,8 / 1,3 a
Odor	6,8 / 1,9 a	7,1 / 1,1 a	7,6 / 1,2 a	7,2 / 2,1 a	7,1 / 1,4 a
Maciez	5,7 / 1,9 a	4,9 / 1,8 ab	4,1 / 2,0 b	4,3 / 1,6 ab	5,3 / 1,8 ab
Fibrosidade	3,2 / 2,6 a	2,5 / 1,8 a	2,1 / 1,5 a	2,6 / 1,6 a	3,1 / 2,3 a
Sabor ácido	4,3 / 1,5 a	3,8 / 2,0 a	3,6 / 2,0 a	4,4 / 2,1 a	3,5 / 1,8 a
Sabor de palmito	7,2 / 1,1 a	6,4 / 2,1 a	7,5 / 1,3 a	7,2 / 1,5 a	6,0 / 2,3 a
Sabor metálico	1,0 / 0,4 a	1,3 / 2,4 a	1,2 / 0,8 a	0,9 / 0,5 a	1,0 / 0,5 a
Sabor estranho	1,2 / 0,6 a	2,4 / 2,7 a	1,2 / 0,6 a	0,9 / 0,3 b	1,9 / 1,5 a
Grau de Qualidade	6,7 / 1,4 a	6,0 / 2,1 a	7,2 / 1,6 a	7,4 / 1,5 a	6,1 / 1,6 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.7. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 120 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,79 / 1,26 a	2,69 / 0,73 a	5,64 / 1,80 a	5,05 / 2,10 b	1,75 / 0,84 b
Aparência da salmoura	2,31 / 1,22 bc	5,43 / 1,71 a	2,90 / 1,21 b	1,75 / 1,01 c	5,08 / 1,98 a
Odor	6,09 / 2,32 a	6,54 / 2,49 a	6,59 / 2,36 a	6,96 / 1,97 a	5,95 / 2,51 a
Maciez	5,10 / 1,41 a	5,00 / 1,43 a	4,21 / 1,48 a	4,39 / 1,57 a	5,37 / 1,71 a
Fibrosidade	3,37 / 1,78 a	3,72 / 2,07 a	3,27 / 2,09 a	3,56 / 2,06 a	4,02 / 2,12 a
Sabor ácido	4,21 / 1,67 a	4,98 / 1,47 a	4,46 / 1,42 a	5,05 / 1,47 a	4,94 / 1,83 a
Sabor de palmito	5,93 / 2,46 a	5,19 / 2,04 a	5,59 / 2,30 a	6,09 / 1,72 a	5,18 / 2,58 a
Sabor metálico	1,20 / 2,38 a	1,13 / 2,18 a	1,04 / 1,53 a	1,74 / 1,73 a	0,98 / 0,51a
Sabor estranho	1,86 / 1,47 b	3,93 / 2,25 a	2,08 / 1,52 b	2,40 / 1,25 ab	3,11 / 2,64 ab
Grau de Qualidade	5,71 / 1,64 a	4,44 / 1,65 a	5,35 / 2,02 a	5,71 / 1,64 a	4,71 / 2,12 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.8. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 180 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	3,61 / 1,27 c	3,59 / 1,17 c	5,09 / 1,61a	4,59 / 1,61 ac	2,26 / 0,39 b
Aparência da salmoura	4,32 / 1,89 ab	4,70 / 1,76 ab	4,87 / 1,66 a	4,59 / 1,32 ab	3,82 / 1,13 b
Odor	7,59 / 1,70 ab	7,46 / 1,36 ab	7,80 / 1,36 ab	7,22 / 1,82 b	8,55 / 0,38 a
Maciez	5,32 / 1,34 ab	4,06 / 1,66 b	5,92 / 1,44 a	5,17 / 1,50 ab	5,79 / 1,12 a
Fibrosidade	3,61 / 1,06 bc	2,80 / 0,84 c	4,06 / 1,27 ab	4,06 / 1,39 ab	4,81 / 1,43 a
Sabor ácido	4,17 / 1,06 a	4,19 / 1,01 a	4,70 / 1,59 a	4,76 / 1,79 a	3,91 / 1,31 a
Sabor de palmito	7,05 / 1,67 a	6,94 / 1,79 a	6,99 / 1,92 a	6,26 / 2,44 a	7,26 / 1,99 a
Sabor metálico	1,84 / 1,20 a	2,22 / 1,67 a	1,53 / 1,43 a	1,59 / 1,71 a	1,30 / 0,40 a
Sabor estranho	2,35 / 1,26 a	2,82 / 1,25 a	2,52 / 1,98 a	1,59 / 1,57 a	1,30 / 0,83 a
Grau de Qualidade	6,47 / 1,50 a	5,90 / 1,97 a	6,18 / 1,83 a	5,79 / 2,59 a	7,07 / 2,01 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.9. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 240 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	3,39 / 0,96 bc	5,44 / 1,79 ab	4,05 / 1,31 b	5,61 / 2,27 a	2,11 / 0,28 c
Aparência da salmoura	3,39 / 1,55 a	3,76 / 1,78 a	3,30 / 1,64 a	2,93 / 1,20 a	2,51 / 0,56 a
Odor	7,49 / 1,68 a	7,61 / 1,63 a	6,98 / 0,77 a	7,92 / 0,77 a	7,01 / 1,79 a
Maciez	5,30 / 1,24 ab	4,84 / 1,61 b	6,18 / 1,28 a	5,30 / 1,24 ab	5,78 / 1,58 ab
Fibrosidade	4,16 / 1,45 a	3,53 / 0,88 a	4,56 / 1,61 a	4,47 / 1,70 a	3,96 / 1,73 a
Sabor ácido	4,10 / 1,10 a	4,33 / 1,96 a	3,73 / 1,41 a	4,39 / 1,39 a	3,11 / 1,04 a
Sabor de palmito	6,95 / 1,73 a	5,84 / 2,22 a	6,87 / 1,80 a	6,87 / 1,80 a	6,75 / 3,22 a
Sabor metálico	2,58 / 1,93 a	3,40 / 2,73 a	1,53 / 1,53 a	1,63 / 0,63 a	1,87 / 1,58 a
Sabor estranho	2,14 / 1,53 ab	3,48 / 2,16 a	2,08 / 1,16 ab	1,08 / 0,69 b	1,68 / 2,12 ab
Grau de Qualidade	6,38 / 2,00 a	5,04 / 2,02 a	6,18 / 2,35 a	7,09 / 1,68 a	6,78 / 3,30 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.10. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 300 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	3,97 / 1,31 b	4,19 / 1,38 b	5,09 / 1,55 c	4,00 / 1,52 b	2,71 / 1,26 a
Aparência da salmoura	2,67 / 1,80 bc	2,67 / 1,80 bc	3,68 / 1,64 ab	3,95 / 1,60 a	2,29 / 0,67 c
Odor	7,07 / 1,98 a	7,46 / 1,30 a	7,09 / 1,70 a	7,18 / 1,92 a	8,03 / 1,30 a
Maciez	4,44 / 1,04 a	4,44 / 1,39 a	4,64 / 1,08 a	5,17 / 1,14 a	5,02 / 0,68 a
Fibrosidade	3,59 / 0,99 a	3,53 / 1,24 a	3,53 / 0,84 a	4,25 / 1,59 a	3,74 / 0,72 a
Sabor ácido	4,02 / 0,68 a	4,12 / 0,58 a	4,00 / 0,70 a	4,38 / 1,25 a	3,72 / 0,32 a
Sabor de palmito	6,50 / 1,85 a	6,37 / 1,27 a	6,60 / 1,79 a	6,92 / 1,58 a	8,01 / 1,39 a
Sabor metálico	1,90 / 1,61 ab	2,42 / 1,12 a	1,91 / 1,23 ab	1,60 / 1,06 cb	1,10 / 0,49 c
Sabor estranho	2,29 / 1,25 b	2,56 / 1,51 b	2,07 / 1,23 ab	1,94 / 1,02 ab	0,94 / 0,63 a
Grau de Qualidade	6,28 / 1,11 b	5,94 / 1,66 b	6,52 / 1,25 b	6,62 / 1,62 b	7,84 / 1,47 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.11. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 360 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	5,45 / 1,12 b	5,03 / 1,39 b	3,45 / 0,63 a	5,06 / 1,77 b	2,40 / 0,69 a
Aparência da Salmoura	4,13 / 1,57 b	4,15 / 1,72 b	3,85 / 1,25 bc	2,96 / 1,21 c	2,40 / 0,67 ac
Odor	6,83 / 1,76 b	4,87 / 2,07 a	7,13 / 1,13 b	7,11 / 1,79 b	7,72 / 2,07 b
Maciez	4,92 / 1,41 ab	4,13 / 1,13 a	4,66 / 1,31 ab	4,76 / 1,05 ab	5,38 / 0,79 b
Fibrosidade	3,75 / 1,36 a	3,45 / 0,85 a	3,73 / 1,33 a	3,57 / 1,02 a	3,85 / 1,21 a
Sabor ácido	3,99 / 1,22 a	4,17 / 1,04 a	4,38 / 1,02 a	4,71 / 1,29 a	3,71 / 0,61 a
Sabor de palmito	5,85 / 1,95 bc	3,92 / 2,01 a	6,39 / 1,02 bc	6,62 / 1,82 bc	7,79 / 1,93 b
Sabor metálico	2,53 / 2,13 a	2,68 / 1,97 a	2,42 / 1,77 ab	1,58 / 2,16 ab	1,08 / 0,79 b
Sabor estranho	2,87 / 1,81 ab	4,62 / 2,77 a	2,47 / 1,65 b	2,42 / 2,45 b	1,14 / 0,93 b
Grau de Qualidade	5,55 / 1,29 ab	3,89 / 1,43 b	5,69 / 1,25 ab	6,22 / 1,93 a	7,90 / 1,61 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.12. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a 35°C durante 420 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	5,06 / 1,40 b	4,64 / 1,45 bc	3,66 / 0,71 c	4,99 / 1,58 b	2,26 / 0,39 a
Aparência da Salmoura	2,84 / 1,93 b	3,03 / 1,89 b	3,10 / 1,58 b	1,86 / 1,48 a	2,56 / 0,91 ab
Odor	7,69 / 1,36 b	6,64 / 1,51 a	7,55 / 1,08 b	7,32 / 1,84 ab	8,00 / 1,22 b
Maciez	4,97 / 1,42 a	3,73 / 1,28 a	4,45 / 1,44 a	4,15 / 1,44 a	5,01 / 1,07 a
Fibrosidade	3,57 / 1,89 a	3,03 / 1,09 a	3,40 / 0,89 a	3,24 / 0,75 a	3,64 / 0,67 a
Sabor ácido	4,43 / 1,74 ab	4,69 / 1,11 b	4,17 / 1,12 ab	4,57 / 1,64 b	3,45 / 0,65 a
Sabor de palmito	6,99 / 1,38 b	4,78 / 2,23 a	6,62 / 1,32 ab	6,62 / 1,60 ab	7,51 / 1,93 b
Sabor metálico	1,76 / 1,26 b	3,99 / 2,61 a	1,33 / 1,36 / b	1,60 / 1,66 b	1,20 / 1,20 b
Sabor estranho	1,91 / 1,60 a	4,64 / 2,99 b	2,73 / 2,32 a	2,00 / 1,55 a	1,17 / 1,17 a
Grau de Qualidade	6,22 / 1,17 a	4,03 / 2,17 b	6,22 / 1,53 a	6,34 / 1,91 a	7,39 / 1,81 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média / Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.13. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 450 dias.*

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,08 / 1,12 a	4,60 / 1,14 a	4,65 / 1,74 a	3,91 / 1,35 a	2,20 / 0,78 b
Aparência da salmoura	2,05 / 2,09 a	2,75 / 2,33 a	2,45 / 2,17 a	1,58 / 1,34 a	2,55 / 1,20 a
Odor	7,33 / 1,34 a	6,30 / 2,81 a	6,73 / 2,02 a	7,06 / 1,75 a	7,20 / 2,11 a
Maciez	3,87 / 1,20 b	3,60 / 1,85 b	4,78 / 0,92 ab	4,88 / 1,69 ab	5,34 / 0,77 a
Fibrosidade	2,67 / 1,30 b	2,57 / 1,71 b	3,25 / 1,19 ab	4,35 / 1,67 a	3,97 / 0,98 a
Sabor ácido	4,57 / 1,82 a	4,02 / 2,35 a	4,52 / 1,65 a	4,34 / 1,98 a	3,55 / 1,03 a
Sabor de palmito	5,32 / 2,45 ab	3,72 / 2,97 b	5,89 / 2,83 a	4,56 / 2,79 ab	5,92 / 2,99 a
Sabor metálico	4,29 / 1,94 ab	5,79 / 3,03 a	2,95 / 2,05 bc	2,12 / 1,97 bc	0,59 / 2,39 c
Sabor estranho	3,45 / 2,52 ab	4,21 / 3,21 a	2,26 / 2,31 ab	2,81 / 2,03 ab	1,82 / 2,23 b
Grau de qualidade	4,74 / 2,01 ab	3,63 / 2,51 b	5,34 / 2,19 ab	5,56 / 2,01 a	6,34 / 2,16 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.14. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 480 dias.*

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,75 / 2,11 ab	5,54 / 2,10 a	4,10 / 1,61 b	2,35 / 0,67 c
Aparência da salmoura	3,45 / 2,24 ab	4,25 / 2,10 a	2,72 / 1,34 b	2,42 / 0,69 b
Odor	7,10 / 1,74 a	6,99 / 1,86 a	7,75 / 1,72 a	7,69 / 2,11 a
Maciez	4,39 / 1,54 a	4,54 / 1,30 a	4,56 / 1,32 a	4,98 / 1,54 a
Fibrosidade	3,35 / 1,71 a	3,55 / 1,27 a	3,76 / 1,50 a	3,75 / 1,07 a
Sabor ácido	3,50 / 0,72 a	3,33 / 1,00 a	4,25 / 1,37 a	3,46 / 0,40 a
Sabor de palmito	6,91 / 2,42 ab	6,65 / 2,37 b	6,97 / 1,52 ab	8,27 / 2,13 a
Sabor metálico	1,78 / 1,98 ab	2,93 / 1,95 a	2,08 / 1,29 a	0,30 / 0,62 b
Sabor estranho	2,28 / 2,41 a	2,13 / 1,67 a	1,60 / 1,55 ab	0,62 / 0,72 b
Grau de qualidade	5,94 / 1,89 b	5,61 / 2,08 b	5,77 / 1,36 b	8,10 / 1,65 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.15. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 510 dias.*

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	5,37 / 1,81 b	6,84 / 2,07 a	5,48 / 2,04 b	2,23 / 0,40 c
Aparência da salmoura	2,57 / 2,11 a	2,31 / 1,93 a	2,02 / 1,44 a	2,46 / 1,03 a
Odor	6,71 / 2,37 a	6,99 / 1,94 a	6,72 / 2,61 a	7,60 / 2,38 a
Maciez	4,37 / 0,77 a	4,25 / 1,09 a	4,68 / 1,87 a	5,18 / 1,15 a
Fibrosidade	3,41 / 0,99 a	3,38 / 1,10 a	3,65 / 2,03 a	3,75 / 1,30 a
Sabor ácido	4,00 / 1,08 ab	4,13 / 1,10 ab	4,63 / 1,32 a	3,68 / 0,46 b
Sabor de palmito	6,24 / 2,35 b	6,47 / 2,48 b	5,78 / 3,14 b	8,35 / 2,19 a
Sabor metálico	3,66 / 1,92 a	2,87 / 2,44 a	2,82 / 2,45 a	0,48 / 0,62 b
Sabor estranho	1,99 / 1,69 a	2,12 / 2,31 a	2,35 / 2,36 a	0,52 / 0,65 b
Grau de qualidade	4,83 / 1,37 b	5,06 / 1,51 b	4,88 / 2,58 b	7,66 / 2,18 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.16. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 540 dias.*

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	5,83 / 2,23 a	4,28 / 1,55 b	4,75 / 1,32 ab	2,14 / 0,48 c
Aparência da salmoura	3,89 / 2,75 a	3,43 / 2,55 ab	3,06 / 2,10 ab	2,23 / 0,44 b
Odor	6,63 / 2,14 b	7,13 / 2,15 ab	7,26 / 1,37 ab	8,20 / 1,25 a
Maciez	3,86 / 1,03 a	5,00 / 1,65 a	4,21 / 1,11 a	5,21 / 1,14 a
Fibrosidade	3,17 / 1,56 a	3,69 / 1,46 a	3,10 / 1,12 a	3,55 / 0,77 a
Sabor ácido	4,18 / 1,23 a	4,16 / 1,02 a	4,26 / 1,35 a	3,70 / 0,76 a
Sabor de palmito	6,11 / 2,29 b	6,81 / 2,30 ab	6,75 / 2,54 ab	8,01 / 1,76 a
Sabor metálico	3,66 / 2,05 a	3,08 / 1,85 ab	2,38 / 2,57 a	0,41 / 1,30 b
Sabor estranho	3,02 / 2,96 a	1,78 / 1,49 ab	2,22 / 2,40 ab	0,61 / 0,77 b
Grau de qualidade	5,00 / 2,10 b	5,74 / 1,75 b	5,52 / 2,11 b	8,01 / 1,68 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.17. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a 35°C durante 570 dias.*

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,71 / 1,62 b	4,56 / 1,29 b	6,60 / 1,96 a	2,21 / 0,37 c
Aparência da salmoura	3,04 / 2,81 a	3,45 / 2,68 a	2,25 / 2,14 a	2,20 / 0,33 a
Odor	6,71 / 1,81 b	6,70 / 2,06 b	6,46 / 2,47 b	8,12 / 1,37 a
Maciez	3,60 / 1,28 b	4,71 / 1,05 a	4,85 / 1,18 a	4,50 / 0,62 ab
Fibrosidade	3,22 / 1,31 a	3,31 / 0,97 a	3,82 / 1,73 a	3,43 / 0,66 a
Sabor ácido	4,00 / 1,09 a	4,28 / 0,83 a	4,23 / 1,32 a	3,37 / 0,49 a
Sabor de palmito	5,45 / 1,99 b	6,74 / 1,93 ab	5,26 / 2,63 b	8,17 / 2,00 a
Sabor metálico	3,02 / 2,36 a	2,80 / 2,51 a	2,97 / 2,60 a	0,59 / 0,74 b
Sabor estranho	2,98 / 2,80 a	2,26 / 1,71 ab	3,71 / 3,55 a	0,61 / 0,74 b
Grau de qualidade	4,61 / 1,59 b	5,30 / 1,69 b	4,42 / 2,66 b	7,97 / 1,54 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Os resultados médios obtidos na avaliação visual interna quanto ao grau de corrosão das diferentes latas estudadas e relativas à estocagem a 35° C, encontram-se nas Figuras 4.7 a 4.10 para as regiões do corpo, tampa, fundo e região de solda das latas, respectivamente. Observa-se que as regiões mais críticas, de modo, geral, são a tampa e a região de solda das latas. As Latas 1,2 e 3 apresentaram corrosão localizada mais intensa do que Lata 4 ao longo da estocagem, devendo-se mencionar que o verniz pigmentado da Lata 4 impede a visualização do aspecto de

corrosão sub-pelicular, ao contrário do verniz dourado das outras latas. Considerando como crítico o correspondente ao Grau 3, verifica-se que estas latas apresentaram aspecto no limite de aceitação a partir dos 450 dias de estocagem.

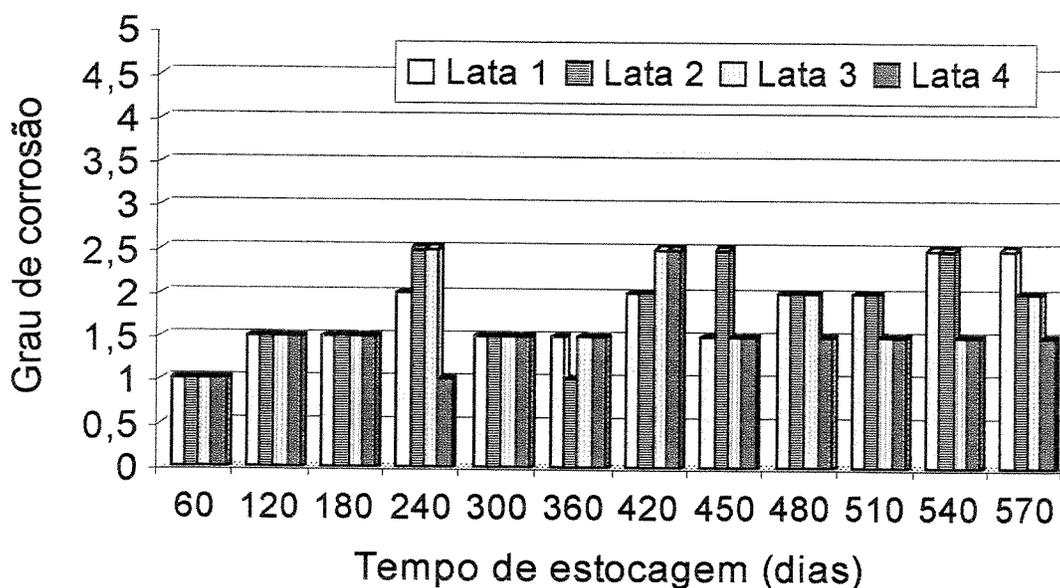


Figura 4.7. Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do corpo das latas ao longo da estocagem a 35°C.

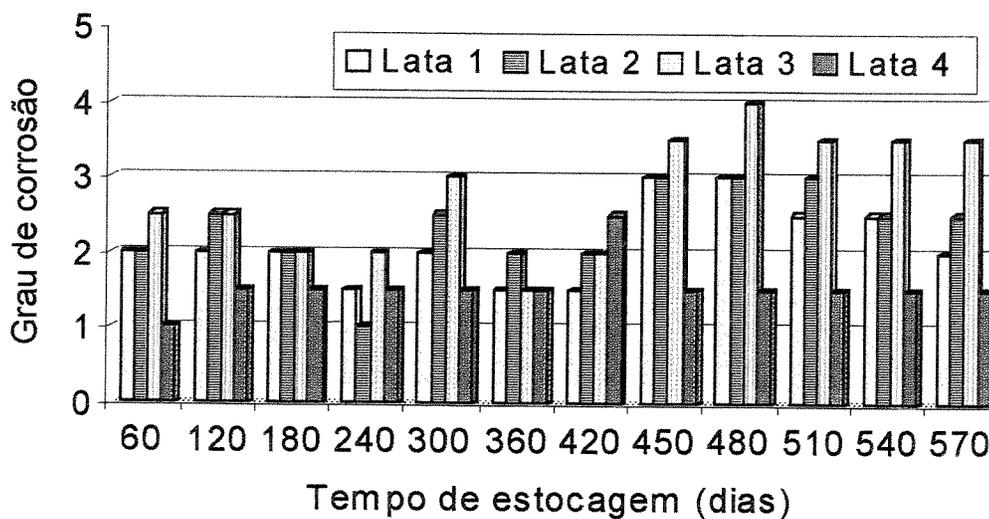


Figura 4.8. Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da tampa das latas ao longo da estocagem a 35°C.

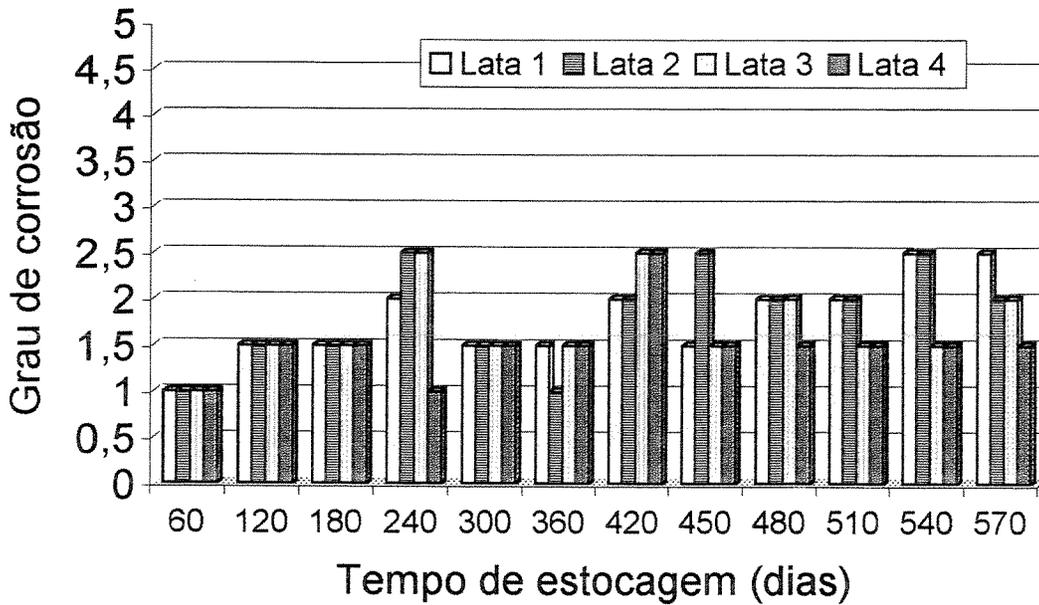


Figura 4.9. Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do fundo das latas ao longo da estocagem a 35°C.

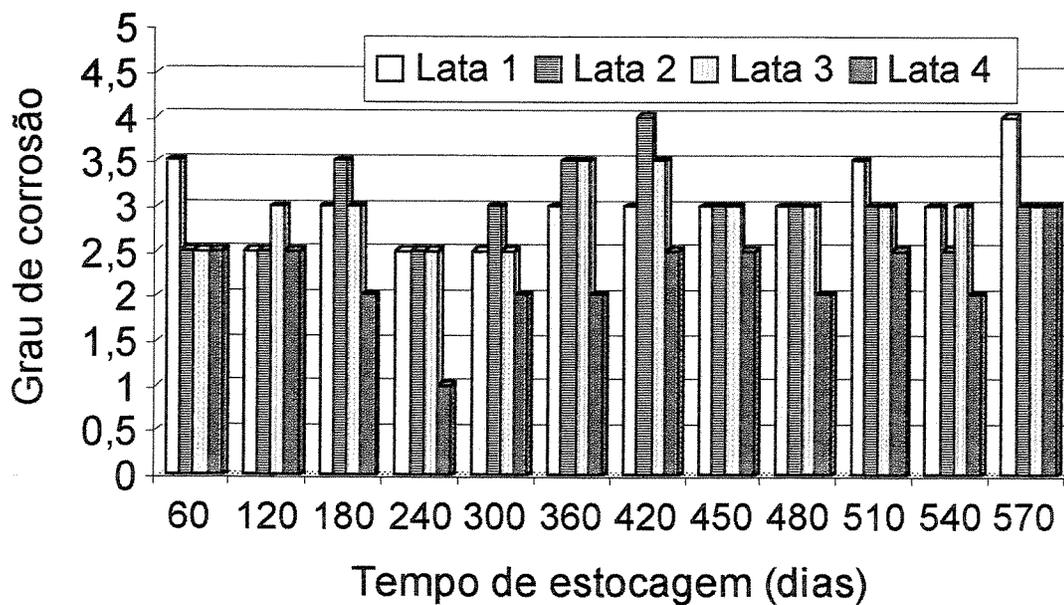


Figura 4.10. Resultado médio entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da região de solda das latas ao longo da estocagem a 35°C.

As tampas das Latas 1, 2 e 3 apresentaram pontos negros espalhados na superfície desde o início da avaliação. Estes pontos eram característicos de processos de sulfuração negra, fenômeno bem descrito na literatura como resultado da reação de compostos de enxofre derivados da desnaturação de proteínas durante o processamento térmico, os quais tendem a reagir com o ferro exposto no material metálico formando sulfetos de ferro, de coloração negra e não aderentes à superfície, e/ou com o estanho, formando sulfetos de estanho de coloração azulada e aderente. Considerando que o material das tampas era folha cromada, o resultado da sulfuração ficou bastante aparente e se manteve praticamente constante até o final da estocagem, como esperado uma vez que a liberação dos compostos de enxofre ocorre durante o processamento térmico. Esta observação em conjunto com o controle das etapas do processamento efetuado, de modo que se pode garantir que não houve adição de compostos sulfurados como metabissulfitos, permite duas conclusões:

- o palmito pupunha possui nível natural de proteínas e aminoácidos sulfurados suficiente para causar problemas de sulfuração, tais como outros vegetais como ervilha e milho para os quais há alternativa tecnológica quanto ao verniz utilizado para evitar o problema. Entretanto, o palmito, sendo acidificado, possui a característica de acidez que os vegetais citados não possuem, indicando a necessidade de maior cuidado na especificação dos materiais de embalagem;
- a folha cromada não deve ser utilizada na confecção de tampas para latas de palmito pupunha, indicando que o uso de folha-de-flandres associado a um verniz adequado é suficiente para evitar o problema.

No Anexo II são apresentadas algumas ilustrações da superfície metálica do corpo das latas após retirada do verniz ao final da estocagem. Embora as imagens impressas não tenham boa resolução, é possível observar a maior tendência de corrosão localizada nas Latas 1, 2 e 3 do que na Lata 4.

Estocagem à temperatura ambiente

Para a estocagem à temperatura ambiente, são apresentados na Figura 4.11 os resultados médios obtidos nas determinações de vácuo nas embalagens estudadas ao longo da estocagem. Observa-se o mesmo comportamento verificado à 35°C.

Para as determinações de espaço-livre bruto e massas bruta, líquida e drenada do palmito acondicionado nas diferentes embalagens, observou-se que estes parâmetros de qualidade mantiveram-se adequados durante a estocagem em todas as embalagens estudadas, indicando um bom controle das etapas de processamento. Da mesma forma, a acidez e o pH variaram dentro de faixas pequenas em todas as embalagens durante os 660 dias de estocagem à temperatura ambiente: a acidez variou de 0,27 g a 0,42 g de ácido cítrico anidro por 100 g de amostra e o pH de 3,8 a 4,2.

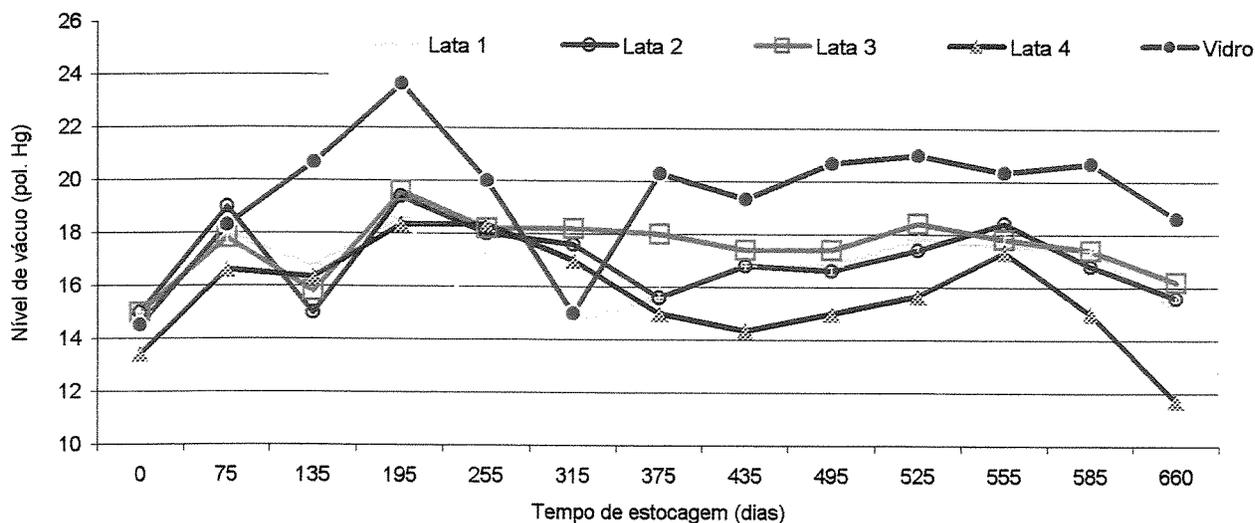


Figura 4.11. Variação do nível de vácuo nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem à temperatura ambiente.

Nas Figuras de 4.12 a 4.14 são apresentados os valores médios obtidos na avaliação instrumental da cor, respectivamente para os parâmetros luminosidade (L_{Hunter}), intensidade de vermelho ($-a_{\text{Hunter}}$) e intensidade de amarelo (b_{Hunter}). Da mesma forma que observado para a estocagem a 35°C , verifica-se na Figura 4.12 que houve diminuição no valor de luminosidade para o palmito acondicionado em todas as latas estudadas, indicando ter ocorrido escurecimento do palmito e sendo este escurecimento menos intenso na Lata 4. O palmito acondicionado no pote de vidro manteve-se praticamente inalterado quanto a este parâmetro. A intensidade de vermelho, com baixos valores negativos indicando a presença de leve tom esverdeado, variou entre limites estreitos, enquanto a intensidade de amarelo sofreu grande variação ao longo da estocagem, mas sem uma tendência definida.

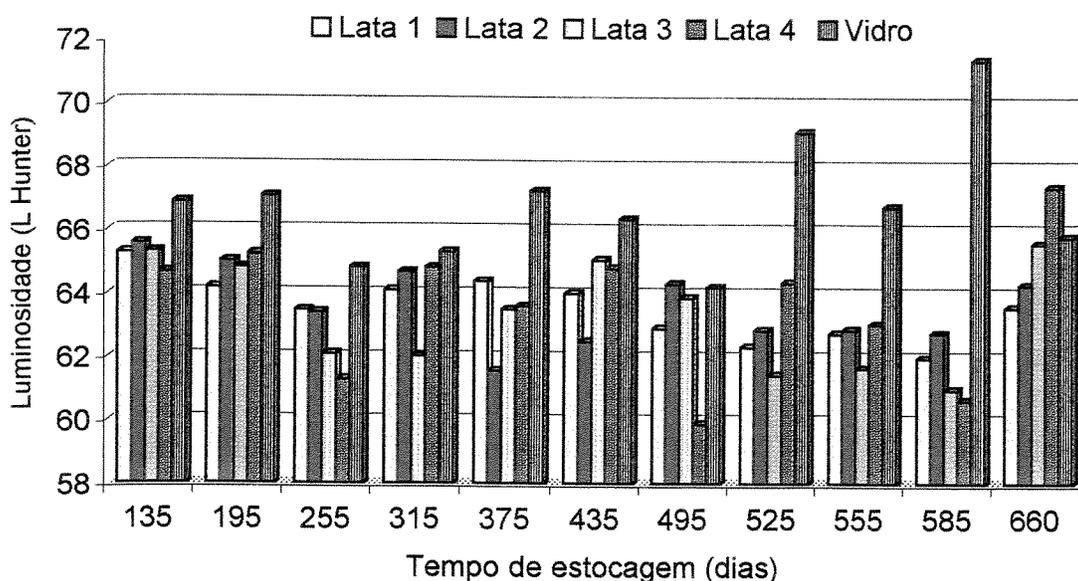


Figura 4.12. Valores médios obtidos na determinação da luminosidade (L_{Hunter}) do palmito durante a estocagem à temperatura ambiente.

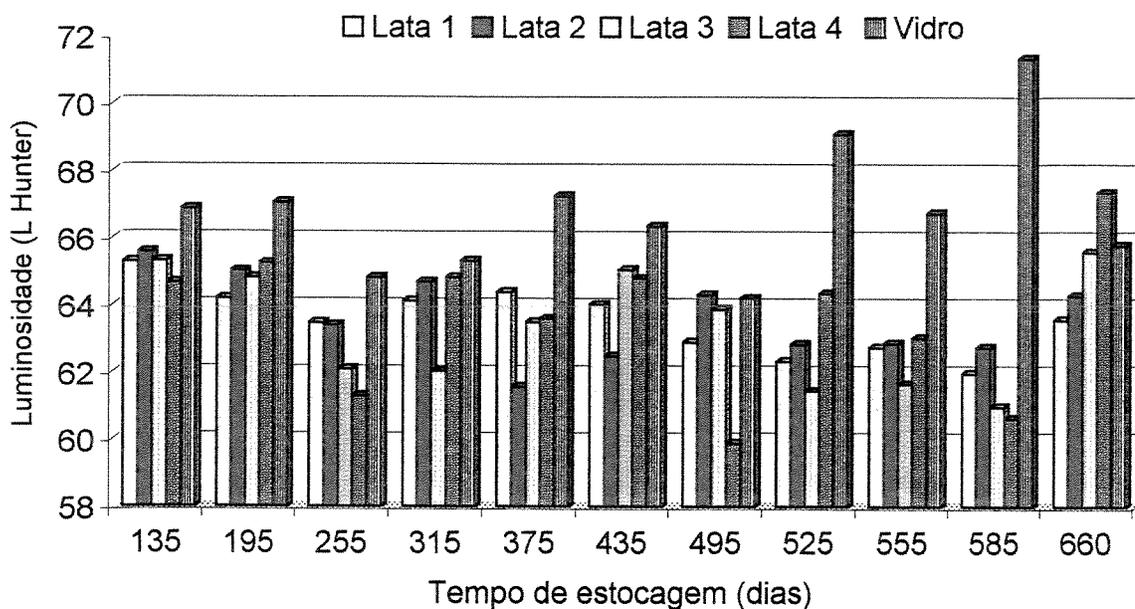


Figura 4.13. Valores médios obtidos na determinação da intensidade de vermelho ($-a_{\text{Hunter}}$) do palmito durante a estocagem à temperatura ambiente.

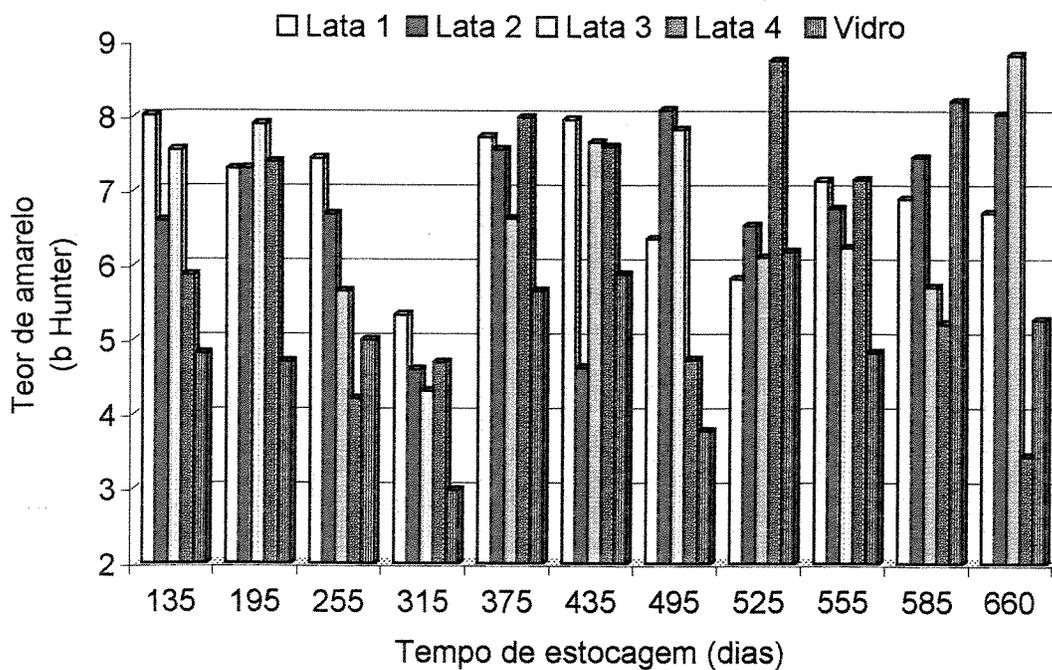
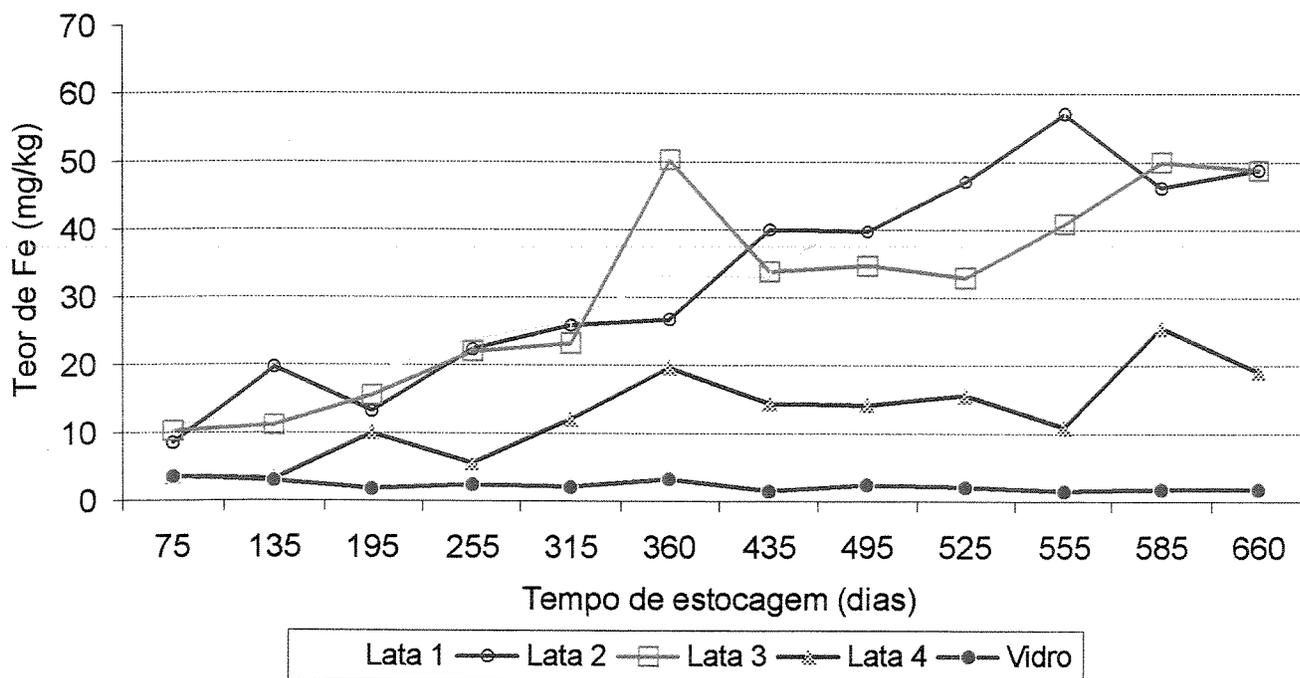


Figura 4.14. Valores médios obtidos na determinação intensidade de amarelo (b_{Hunter}) do palmito durante a estocagem à temperatura ambiente.

No acompanhamento do teor de metais que se dissolveram no produto durante a estocagem à temperatura ambiente, não foi detectada a presença de chumbo em nenhuma das embalagens estudadas, sendo o limite de detecção do método equivalente a 0,200 mg/kg. Para os teores de cobre não foi observada nenhuma tendência de aumento na dissolução deste metal em nenhuma das embalagens estudadas, tendo os valores médios encontrados variado de 0,27 mg/kg a 1,97 mg/kg ao longo da estocagem de todas as embalagens estudadas. Os teores de estanho e ferro aumentaram durante a estocagem, sendo maior a migração de ferro do que de estanho nas Latas 1, 2 e 3 , ao contrário da Lata 4, conforme se pode verificar na Figura 4.15. Em relação aos dados obtidos na estocagem a 35°C, verifica-se uma menor taxa de migração de ferro e estanho, em acordo com as diferentes taxas perda de vácuo, evidenciando o processo mais lento de corrosão à temperatura ambiente. Também para o acompanhamento da estocagem à temperatura ambiente houve erro experimental nas determinações de estanho aos 360 e 435 dias, o qual não foi detectado durante a execução da análise, mas provavelmente associado ao preparo das curvas de calibração do equipamento utilizado,

Quanto à análise sensorial, os valores médios obtidos para os diferentes atributos e embalagens avaliados ao longo da estocagem à temperatura ambiente, são apresentados nas Tabelas 4.18 a 4.29. Como na estocagem à 35°C, houve diferenças quanto à cor do palmito e aparência da salmoura entre as embalagens, observando-se aumento gradativo do escurecimento do palmito em especial para as Latas 1, 2 e 3 e menos intensamente para a Lata 4. O palmito acondicionado em vidro e mantido sob refrigeração manteve-se praticamente inalterado quanto a este parâmetro. Desde o início da estocagem a equipe de julgadores indicou a presença de sabor estranho, lembrando a solvente, plástico e associado a problemas no envernizamento da lata, no palmito acondicionado na Lata 2, contribuindo para um grau de qualidade no limiar de aceitação desde os 135 dias de estocagem. Esta Lata foi considerada inaceitável aos 525 dias de estocagem à temperatura ambiente. As demais embalagens permaneceram aceitáveis até o final da estocagem, ou seja 660 dias.

(a)



(b)

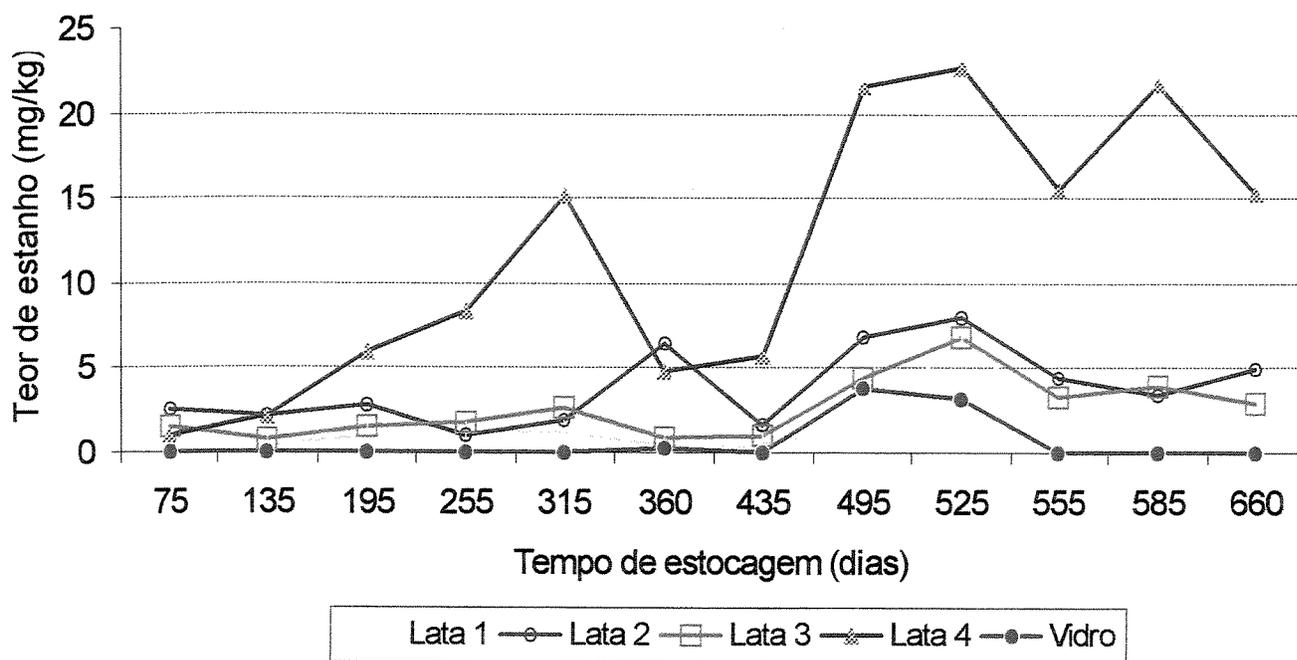


Figura 4.15. Variação dos teores de ferro (a) e estanho (b) dissolvidos no palmito acondicionado nas diferentes embalagens estudadas durante a estocagem à temperatura ambiente.

Tabela 4.18. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 75 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	3,59 / 1,72 ab	2,75 / 1,06 a	4,23 / 1,99 b	3,33 / 1,62 a	2,19 / 1,00 c
Aparência da salmoura	4,25 / 1,46 c	2,81 / 1,30 a	3,42 / 1,23 a	1,65 / 0,64 b	4,73 / 1,42 c
Odor	6,47 / 1,76 a	5,98 / 1,78 a	6,70 / 1,97 a	6,55 / 2,22 a	6,71 / 1,57 a
Maciez	4,83 / 1,34 a	5,34 / 1,62 a	5,53 / 1,94 a	5,06 / 1,48 a	5,51 / 1,65 a
Fibrosidade	3,52 / 1,97 a	3,58 / 2,13 a	3,48 / 2,14 a	2,74 / 1,18 a	3,39 / 1,89 a
Sabor ácido	3,93 / 1,61 a	3,79 / 1,62 a	3,82 / 1,59 a	3,96 / 1,68 a	3,75 / 1,97 a
Sabor de palmito	5,85 / 1,83 ab	4,67 / 2,03 b	6,88 / 1,69 a	6,50 / 2,00 a	6,50 / 1,65 a
Sabor metálico	1,47 / 0,92 a	1,57 / 0,84 a	1,17 / 0,61 a	1,07 / 0,62 a	0,87 / 0,51 a
Sabor estranho	1,12 / 0,54 b	2,79 / 1,24 a	1,02 / 0,61 b	1,94 / 1,94 b	0,86 / 0,39 b
Grau de Qualidade	6,39 / 0,98 ab	5,42 / 0,75 a	7,29 / 0,91 a	5,84 / 1,68 a	6,97 / 1,01 ab

*Valores médios entre 10 provadores , expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.19. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 135 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	2,51 / 0,78 b	3,99 / 1,94 a	4,23 / 2,05 a	2,42 / 0,84 b	2,11 / 1,51 b
Aparência da salmoura	2,20 / 1,18 bc	3,19 / 1,62 ab	3,41 / 2,12 a	1,28 / 0,69 c	2,84 / 1,23 ab
Odor	5,37 / 2,23 b	6,59 / 1,64 a	6,45 / 2,12 ab	5,55 / 1,76 ab	5,99 / 1,99 ab
Maciez	4,67 / 1,38 a	4,67 / 1,72 a	6,14 / 1,18 a	5,75 / 1,72 a	4,98 / 1,73 a
Fibrosidade	3,26 / 1,57 a	2,99 / 1,89 a	4,25 / 2,03 a	3,70 / 2,29 a	3,68 / 1,89 a
Sabor ácido	3,94 / 1,92 a	4,25 / 1,67 a	3,92 / 1,69 a	3,63 / 2,14 a	4,82 / 1,84
Sabor de palmito	5,60 / 2,05 a	5,57 / 1,72 a	5,97 / 2,02 a	5,73 / 1,84 a	6,34 / 1,58 a
Sabor metálico	1,77 / 1,16 ab	2,03 / 1,23 a	1,51 / 1,07 ab	1,33 / 1,24 b	1,21 / 0,96 b
Sabor estranho	2,10 / 1,00 b	3,54 / 2,03 a	1,86 / 0,80 b	1,76 / 0,82 b	1,21 / 0,35 b
Grau de Qualidade	5,77 / 1,13 a	4,06 / 1,40 b	5,84 / 1,09 a	5,83 / 1,17 a	5,57 / 1,10 a

*Valores médios entre 10 provadores , expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Tabela 4.20. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 195 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	2,95 / 0,75 bc	3,42 / 1,02 b	3,74 / 1,19 ab	4,36 / 1,47 a	2,31 / 0,62 c
Aparência da salmoura	3,06 / 1,35 ab	3,72 / 2,14 a	3,21 / 1,66 ab	2,14 / 0,79 b	2,50 / 0,88 ab
Odor	7,14 / 2,09 a	6,97 / 2,26 a	7,14 / 2,08 a	7,16 / 1,90 a	8,25 / 0,89 a
Maciez	5,21 / 1,80 a	4,59 / 1,41 a	5,09 / 1,18 a	5,19 / 1,37 a	5,13 / 0,42 a
Fibrosidade	3,78 / 1,90 a	3,89 / 1,58 a	3,65 / 0,83 a	4,08 / 0,92 a	3,38 / 0,38 a
Sabor ácido	4,29 / 1,28 a	4,15 / 1,25 a	4,25 / 0,92 a	4,36 / 1,40 a	3,80 / 1,01 a
Sabor de palmito	6,41 / 2,11 a	5,92 / 2,48 a	6,69 / 2,35 a	6,92 / 2,11 a	7,63 / 1,93 a
Sabor metálico	2,56 / 1,44 a	2,31 / 0,99 a	2,07 / 1,11 a	1,63 / 0,64 a	1,38 / 0,52 a
Sabor estranho	2,45 / 1,19 ab	3,54 / 2,19 a	1,50 / 1,05 b	1,14 / 0,80 b	1,33 / 1,49 b
Grau de Qualidade	5,83 / 1,32 ab	5,31 / 1,76 b	6,84 / 1,98 ab	6,75 / 1,81 ab	7,27 / 1,97 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.21. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 255 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	6,31 / 1,58 a	5,54 / 1,67 a	5,72 / 1,39 a	4,13 / 1,58 b	2,49 / 0,45 c
Aparência da salmoura	4,85 / 2,00 a	4,92 / 1,67 a	4,59 / 1,91 a	2,67 / 1,13 b	2,41 / 0,49 b
Odor	6,97 / 1,35 a	6,13 / 2,77 a	7,21 / 1,81 a	6,15 / 2,35 a	7,36 / 2,14 a
Maciez	5,31 / 1,44 a	5,36 / 1,64 a	5,79 / 0,63 a	5,13 / 1,67 a	5,90 / 0,97 a
Fibrosidade	3,69 / 1,29 a	4,26 / 1,58 a	3,85 / 0,85 a	4,26 / 1,85 a	4,85 / 1,25 a
Sabor ácido	4,10 / 1,41 a	4,21 / 1,80 a	4,26 / 0,98 a	4,05 / 1,252 a	3,69 / 0,32 a
Sabor de palmito	5,87 / 2,30 a	5,85 / 2,99 a	6,44 / 2,20 a	5,51 / 2,08 a	7,03 / 1,96 a
Sabor metálico	2,02 / 0,86 a	3,02 / 2,93 a	2,08 / 1,24 a	2,61 / 1,70 a	1,54 / 0,67 a
Sabor estranho	3,31 / 2,45 a	2,51 / 2,51 a	1,88 / 1,51 a	2,59 / 1,74 a	1,67 / 1,13 a
Grau de Qualidade	5,92 / 1,81 a	6,00 / 2,60 a	6,37 / 1,79 a	4,75 / 2,27 a	5,97 / 2,60 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.22. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 315 dias*

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	3,08 / 1,00 a	3,50 / 1,05 a	5,55 / 1,80 a	3,55 / 1,14 a	3,22 / 1,22 b
Aparência da salmoura	3,37 / 1,24 bc	4,21 / 1,95 b	4,10 / 1,63 b	2,97 / 1,08 c	2,20 / 0,48 ac
Odor	6,63 / 1,99 ab	5,64 / 2,33 a	6,67 / 1,91 ab	7,11 / 1,62 b	7,11 / 2,22 b
Maciez	5,11 / 1,31 a	5,07 / 1,66 a	5,37 / 0,92 a	4,63 / 1,20 a	5,16 / 0,94 a
Fibrosidade	3,55 / 1,54 a	3,72 / 1,47 a	4,12 / 1,10 a	3,35 / 1,15 a	3,77 / 0,87 a
Sabor ácido	4,19 / 1,19 a	4,34 / 1,63 a	4,19 / 1,06 a	4,80 / 1,43 a	3,96 / 1,42 a
Sabor de palmito	5,46 / 1,61 ab	4,76 / 2,57 a	5,51 / 1,86 ab	6,85 / 1,68 b	7,01 / 1,80 b
Sabor metálico	1,87 / 0,63 ab	2,70 / 1,92 a	2,22 / 1,16 ab	1,52 / 1,02 ab	1,04 / 0,43 b
Sabor estranho	1,82 / 0,84 ab	3,09 / 2,09 a	2,69 / 1,23 ab	1,13 / 1,28 b	1,05 / 0,76 b
Grau de Qualidade	5,43 / 1,48 bc	4,54 / 2,10 a	4,63 / 1,43 c	6,67 / 2,07 ab	7,51 / 1,49 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.23. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo e estocados a temperatura ambiente durante 375 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	3,68 / 1,51 a	3,64 / 1,69 a	4,41 / 1,98 a	4,34 / 2,09 a	2,82 / 1,16 a
Aparência da salmoura	3,29 / 1,47 a	3,01 / 1,40 a	3,40 / 1,46 a	2,70 / 1,53 a	2,52 / 1,01 a
Odor	7,67 / 1,24 a	7,25 / 1,88 a	6,92 / 2,06 a	7,23 / 1,20 a	7,51 / 2,24 a
Maciez	4,94 / 1,04 a	5,34 / 0,86 a	5,29 / 0,68 a	5,71 / 1,45 a	5,57 / 0,68
Fibrosidade	3,57 / 0,85 a	3,89 / 0,97 a	3,92 / 0,72 a	4,55 / 1,72 a	3,61 / 0,49 a
Sabor ácido	4,20 / 0,56 a	4,10 / 0,90 a	4,03 / 0,90 a	4,22 / 0,71 a	3,78 / 0,64 a
Sabor de palmito	7,06 / 1,08 ab	6,04 / 1,77 b	6,55 / 1,28 b	6,67 / 1,68	7,88 / 1,74 a
Sabor metálico	2,37 / 1,48 ab	3,41 / 1,99 a	2,84 / 1,27 ab	2,78 / 2,53 ab	1,29 / 0,66 b
Sabor estranho	1,97 / 1,33 bc	3,72 / 2,36 a	2,30 / 1,39 abc	2,57 / 2,47 ab	0,83 / 1,10 c
Grau de Qualidade	6,62 / 1,10 ab	4,66 / 1,48 c	5,96 / 1,05 bc	6,30 / 2,00 b	8,13 / 1,25 c

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como *Média / Desvio-padrão*. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.24. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 435 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,16 / 1,38 a	3,52 / 1,01 a	3,95 / 0,95 a	4,07 / 1,01 a	2,10 / 0,18 b
Aparência da salmoura	2,78 / 1,20 ab	2,88 / 1,23 ab	3,16 / 1,63 a	2,12 / 1,03 b	2,04 / 0,39 b
Odor	7,00 / 1,89 a	6,44 / 2,08 a	7,20 / 1,17 a	7,00 / 2,19 a	7,33 / 2,13 a
Maciez	4,44 / 1,21 a	4,76 / 1,56 a	4,89 / 1,07 a	5,42 / 1,19 a	4,30 / 1,05 a
Fibrosidade	3,02 / 0,85 a	3,32 / 1,33 a	3,65 / 1,67 a	4,04 / 1,29 a	3,52 / 1,50 a
Sabor ácido	4,09 / 1,24 a	4,55 / 1,08 a	4,35 / 0,85 a	4,09 / 1,01 a	3,51 / 0,68 a
Sabor de palmito	3,21 / 2,44 a	3,44 / 2,12 a	2,75 / 2,42 a	3,39 / 3,03 a	3,04 / 3,14 a
Sabor metálico	1,93 / 1,88 a	2,32 / 1,98 a	1,90 / 1,43 a	1,71 / 1,93 a	0,47 / 0,61 a
Sabor estranho	1,17 / 1,07 ab	2,89 / 2,88 a	1,32 / 1,32 ab	1,51 / 1,87 ab	0,47 / 0,55 b
Grau de qualidade	6,11 / 1,78 ab	5,02 / 2,68 b	5,59 / 2,40 ab	6,57 / 2,04 ab	7,68 / 2,04 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.25. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 495 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,23 / 1,51 b	5,15 / 1,89 ab	4,86 / 2,23 ab	5,57 / 2,04 a	2,10 / 0,49 c
Aparência da salmoura	2,76 / 1,95 a	3,28 / 2,33 a	3,00 / 1,99 a	2,64 / 1,65 a	2,20 / 0,26 a
Odor	7,49 / 1,81 a	6,76 / 2,19 a	7,25 / 2,18 a	7,44 / 1,45 a	7,53 / 2,56 a
Maciez	5,12 / 0,64 a	5,00 / 1,58 a	4,87 / 1,59 a	5,16 / 1,48 a	4,54 / 1,15 a
Fibrosidade	3,42 / 0,73 a	3,93 / 1,70 a	3,52 / 1,34 a	3,69 / 1,51 a	3,17 / 0,74 a
Sabor ácido	4,44 / 1,45 a	4,04 / 1,73 a	4,41 / 1,98 a	4,03 / 1,31 a	3,28 / 0,45 a
Sabor de palmito	5,66 / 3,13 a	4,67 / 2,58 a	5,22 / 3,01 a	5,50 / 3,15 a	6,43 / 3,52 a
Sabor metálico	2,65 / 2,78 ab	3,45 / 2,89 a	2,52 / 2,56 ab	2,25 / 2,12 ab	0,72 / 0,76 b
Sabor estranho	2,33 / 2,40 ab	3,98 / 2,48 a	2,19 / 2,27 ab	2,34 / 2,58 ab	0,76 / 0,78 b
Grau de qualidade	5,74 / 1,56 b	4,52 / 1,82 b	5,70 / 1,88 b	6,19 / 2,32 ab	7,83 / 1,48 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.26. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 525 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,79 / 1,69 a	5,70 / 2,19 a	4,84 / 1,99 a	4,57 / 1,37 a	2,16 / 0,69 b
Aparência da salmoura	3,32 / 2,28 a	3,57 / 2,77 a	3,15 / 2,63 a	2,17 / 1,54 a	2,19 / 0,93 a
Odor	6,41 / 2,31 a	6,27 / 2,79 a	7,02 / 1,94 a	6,52 / 2,76 a	7,94 / 1,42 a
Maciez	4,43 / 1,29 a	4,45 / 0,74 a	5,24 / 1,31 a	4,85 / 1,26 a	4,74 / 1,24 a
Fibrosidade	3,34 / 1,61 a	2,87 / 0,98 a	3,41 / 0,96 a	3,39 / 1,10 a	3,48 / 1,39 a
Sabor ácido	3,76 / 0,57 ab	4,21 / 0,58 a	4,28 / 0,68 a	4,32 / 0,94 a	3,22 / 0,80 b
Sabor de palmito	5,25 / 2,57 a	4,73 / 3,18 a	5,52 / 2,67 a	4,84 / 3,52 a	5,00 / 4,11 a
Sabor metálico	3,13 / 2,54 a	3,39 / 3,14 a	2,21 / 2,08 ab	2,57 / 2,99 ab	0,56 / 0,93 b
Sabor estranho	2,58 / 2,37 ab	3,90 / 3,29 a	1,95 / 2,13 ab	3,15 / 3,25 a	0,56 / 0,84 b
Grau de qualidade	4,16 / 2,72 b	3,65 / 2,17 b	5,00 / 2,01 b	4,73 / 2,63 b	8,08 / 1,70 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.27. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 555 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,73 / 1,61 a	4,33 / 1,91 a	4,75 / 1,29 a	2,48 / 0,86 b
Aparência da salmoura	3,54 / 2,46 a	3,32 / 1,94 a	2,71 / 1,48 a	2,88 / 0,95 a
Odor	6,47 / 2,26 b	7,66 / 1,19 ab	7,55 / 1,70 ab	8,11 / 1,05 a
Maciez	4,41 / 1,39 a	5,03 / 0,88 a	4,35 / 1,22 a	5,05 / 0,66 a
Fibrosidade	3,25 / 0,82 a	3,40 / 1,08 a	3,45 / 0,71 a	3,69 / 0,91 a
Sabor ácido	3,83 / 0,65 a	3,89 / 0,85 a	3,81 / 1,45 a	3,64 / 0,44 a
Sabor de palmito	6,63 / 1,95 b	6,87 / 1,50 b	7,49 / 1,60 ab	8,24 / 1,59 a
Sabor metálico	1,66 / 1,33 a	1,59 / 1,20 a	1,09 / 0,72 ab	0,55 / 0,64 b
Sabor estranho	1,25 / 0,80 a	0,96 / 0,77 a	0,90 / 0,88 a	0,37 / 0,46 b
Grau de qualidade	5,95 / 1,46 b	6,41 / 1,63 b	6,77 / 1,23 b	8,24 / 1,85 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.28. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 585 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	4,68 / 2,46 a	4,68 / 2,34 a	4,99 / 2,38 a	2,04 / 0,30 b
Aparência da salmoura	2,98 / 2,36 a	2,89 / 2,36 a	2,23 / 2,50 a	2,17 / 0,31 a
Odor	6,98 / 1,39 ab	6,53 / 2,23 b	6,85 / 2,03 b	7,98 / 1,73 a
Maciez	5,08 / 0,77 a	4,26 / 1,37 a	4,89 / 1,39 a	4,89 / 0,57 a
Fibrosidade	3,88 / 0,84 a	3,53 / 1,23 a	3,57 / 1,20 a	3,32 / 0,40 a
Sabor ácido	4,00 / 0,51 ab	4,08 / 0,81 a	4,01 / 0,67 ab	3,63 / 0,19 b
Sabor de palmito	6,06 / 1,66 b	5,63 / 1,84 b	6,07 / 1,91 b	8,37 / 1,79 a
Sabor metálico	2,55 / 2,19 a	3,26 / 2,57 a	2,69 / 2,25 a	0,35 / 0,45 b
Sabor estranho	2,03 / 1,78 a	2,66 / 2,68 a	2,29 / 2,47 a	0,35 / 0,48 b
Grau de qualidade	5,70 / 1,13 b	5,32 / 1,90 b	5,60 / 1,91 b	8,28 / 0,96 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Tabela 4.29. Resultados médios obtidos na avaliação sensorial do palmito pupunha acondicionado nas diferentes embalagens do estudo estocados a temperatura ambiente durante 660 dias*.

Atributo/amostra	Lata 1	Lata 3	Lata 4	Vidro
Cor creme	5,25 / 2,35 a	5,10 / 1,98 a	3,84 / 1,89 ab	2,46 / 0,71 b
Aparência da salmoura	2,80 / 2,81 a	3,29 / 2,61 a	2,20 / 1,56 a	2,44 / 0,82 a
Odor	6,60 / 2,13 ab	6,45 / 1,97 b	6,60 / 2,13 ab	7,90 / 1,87 a
Maciez	4,59 / 1,73 a	5,01 / 1,06 a	4,50 / 0,77 a	5,13 / 0,71 a
Fibrosidade	3,54 / 1,77 a	3,63 / 0,93 a	3,51 / 0,94 a	3,42 / 0,43 a
Sabor ácido	3,97 / 1,43 a	4,24 / 1,26 a	4,11 / 1,41 a	3,62 / 0,43 a
Sabor de palmito	6,00 / 2,70 a	6,33 / 1,93 a	5,69 / 2,70 a	6,62 / 3,17 a
Sabor metálico	3,70 / 2,96 a	3,15 / 2,62 a	2,59 / 2,82 ab	0,75 / 0,86 b
Sabor estranho	2,61 / 2,57 ab	2,05 / 1,88 ab	3,36 / 3,00 a	0,85 / 1,02 ba
Grau de qualidade	5,11 / 1,85 b	5,55 / 1,80 b	4,46 / 2,26 b	7,56 / 1,87 a

*Valores médios entre 10 provadores, expressos como Média/Desvio-padrão. Para cada linha, valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes entre si ao nível de erro de 5%.

Os resultados médios obtidos na avaliação visual interna quanto ao grau de corrosão das diferentes latas estudadas e relativos estocagem à temperatura ambiente, encontram-se nas Figuras 4.16 a 4.19 para as regiões do corpo, tampa, fundo e região de solda das latas. Observa-se que o corpo das Latas 3 e 4 apresentaram desempenho semelhante, mantendo baixos níveis de

alteração visual causada por processos corrosivos até os 660 dias de estocagem, enquanto as Latas 1 e 2 apresentaram desempenhos comparáveis, ambas atingindo o limite de aceitabilidade estipulado, ou seja grau 3 a partir dos 495 dias. Este comportamento está associado às camadas secas de verniz determinadas e apresentadas na Tabela 4.3, que indicam valores superiores para o corpo das Latas 3 e 4, variando de 12,7 g/m² a 18,9 g/m², aos valores relativos às Latas 1 e 2 (8,5 g/m² a 10,5 g/m²). Como à 35°C, a tampa e a região de soldagem foram regiões críticas do ponto de vista de corrosão, sendo que a Lata 4 manteve baixos graus até o final do estudo.

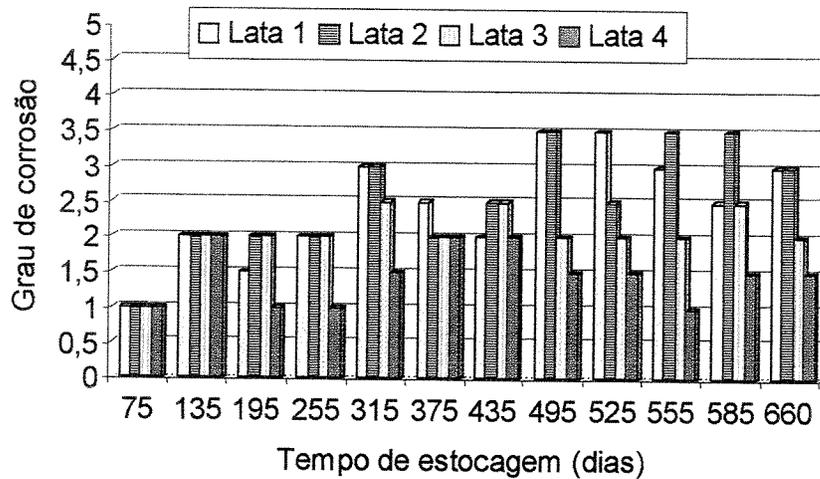


Figura 4.16. Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do corpo das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente.

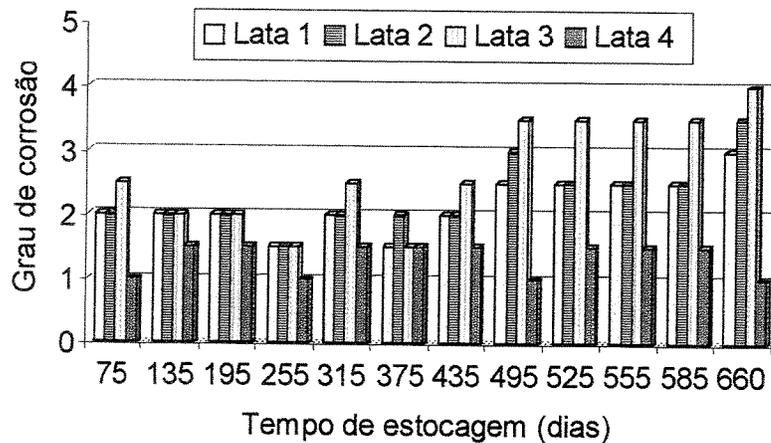


Figura 4.17. Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da tampa das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente.

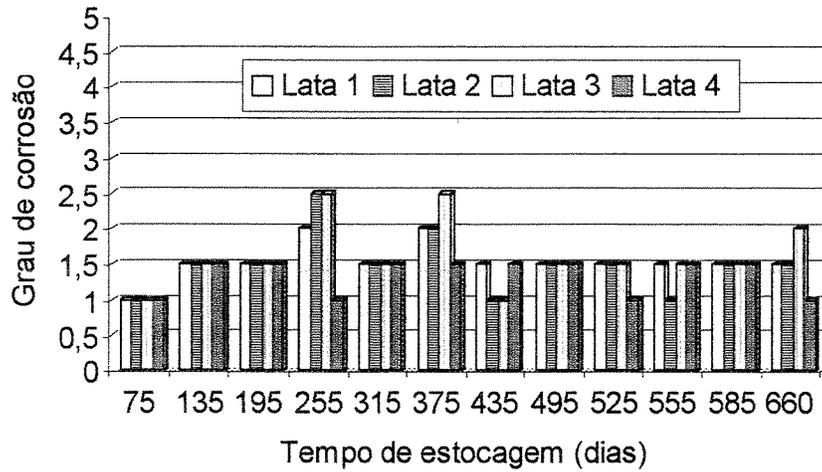


Figura 4.18. Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno do fundo das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente.

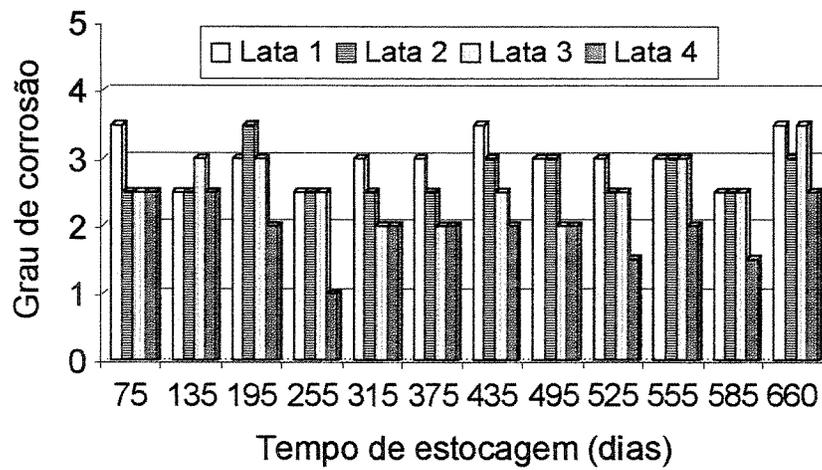


Figura 4.19. Resultados médios entre cinco unidades de cada amostra para o aspecto visual interno da região de solda das latas ao longo da estocagem à temperatura ambiente.

O processo de sulfuração observado nas tampas para a estocagem a 35° C naturalmente ocorreu também à temperatura ambiente, resultando em aspecto bastante ruim das tampas das Latas 1, 2 e 3. Os processos corrosivos em geral também seguiram a mesma tendência descrita anteriormente, com corrosão mais localizada para as Latas 1, 2 e 3 do que na 4, conforme ilustrado nas imagens apresentadas no Anexo II.

Determinação da vida-de-prateleira do palmito pupunha nas diferentes latas

A forma de deterioração de frutas e vegetais enlatados encontra-se bem descrita em literatura. Segundo LABUZA (1982), a perda de qualidade para esta classe de produtos ocorre na seguinte ordem: (1) sabor; (2) cor; (3) textura; e (4), muito mais tarde, perdas nutritivas. Assim, entre os resultados até aqui apresentados para as determinações efetuadas durante a estocagem do palmito pupunha nas diferentes latas estudadas, quais sejam análises físicas e químicas, avaliação visual interna das latas, migração de metais e análise sensorial, esta última é a que melhor poderia identificar o ponto final de aceitação do produto, estabelecendo sua vida útil nas diferentes embalagens e condições de estocagem estudadas.

Por sua vez, entre os atributos sensoriais estudados, verifica-se que o sabor estranho e o sabor metálico são relevantes na definição do grau de qualidade do produto a cada avaliação, sendo que este resume a qualidade final do produto e sua aceitabilidade, sendo tomado como critério de limite de aceitação o valor 5,0 da escala utilizada.

Dessa forma, para a estimativa da vida-de-prateleira do produto enlatado, efetuou-se análise de variância da regressão linear dos atributos sabor estranho, sabor metálico e grau de qualidade com o tempo de estocagem para as duas temperaturas estudadas e, a partir das equações obtidas estimou-se a vida útil do produto em cada condição. Para a estocagem a 35°C verificou-se que os dados individuais dos 10 provadores que avaliaram periodicamente as amostras se ajustaram muito bem ao modelo linear proposto, obtendo-se valores da estatística F significativos ao nível de erro de 0,1%. Nas Figuras 4.20 a 4.23 são apresentadas as retas obtidas e os intervalos de confiança a 95%, para o sabor metálico, sabor estranho e grau de qualidade para o palmito pupunha acondicionados nas Latas 1, 2, 3 e 4, respectivamente, a 35°C. A dispersão observada é

inerente à natureza sensorial dos dados graficados. Na Tabela 4.30 são apresentadas as equações e respectivos valores da estatística F e coeficiente de variação obtidos, bem como a estimativa de vida útil e seu intervalo de variação, ao nível de erro de 5%. O menor tempo de vida útil estimado para a Lata 2 está associado ao sabor estranho detectado pelos julgadores, o qual resultou em baixos níveis de qualidade do produto desde o início da estocagem.

Para a estocagem à temperatura ambiente não foi obtido ajuste ao modelo proposto, obtendo-se valores para a estatística F não significativos ao nível de erro de 5% (entre 2,0 e 3,4 para as latas 1, 2 e 4) e altos coeficientes de variação (entre 27,6% e 40,8%). Somente a Lata 3 apresentou valor de F significativo ao nível de erro de 5% para a regressão linear efetuada, com valor de 6,0 para o F, baixo em relação àqueles obtidos para a estocagem a 35°C, e coeficiente de variação de 29,8%. A determinação da vida-de-prateleira nesta condição deve ser baseada nos dados pontuais obtidos a cada época de avaliação, que indicam ser entre 495 e 525 dias para a Lata 2, quando o produto alcançou notas de qualidade global inferiores ao valor médio da escala (Tabelas 4.25 e 4.26), e acima de 660 dias para as demais Latas, uma vez que nesta época as médias obtidas ainda se situavam acima do ponto médio. O intervalo de vida-de-prateleira para as Latas 1, 3 e 4 somente poderia ser definido com a continuidade do estudo.

Tabela 4.30. Equações relativas à regressão linear dos valores obtidos para o grau de qualidade do palmito pupunha acondicionado nas latas estudadas e estimativa de vida-de-prateleira do produto com base nos valores de grau de qualidade para a estocagem a 35°C.

Estocagem a 35° C				
	Dados da regressão			Vida útil estimada e intervalo de variação (dias)
	Equação da reta	F	CV (%)	
Lata 1	$GQ = 7,66 - 0,0041t$	37,890 ***	18,09	648 (510 - 800)
Lata 2	$GQ = 7,12 - 0,0081t$	37,197 ***	29,99	262 (170 - 290)
Lata 3	$GQ = 7,70 - 0,0050t$	35,330 ***	23,66	540 (480 - 590)
Lata 4	$GQ = 7,91 - 0,0051t$	27,844 ***	27,18	570 (470 - 760)

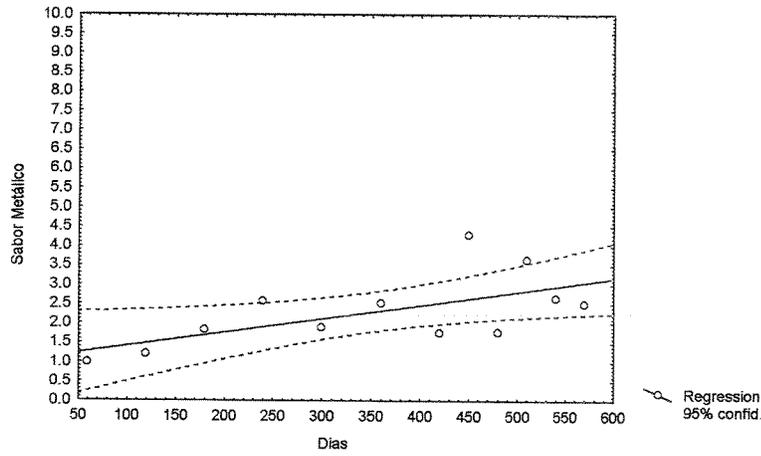
GQ = grau de qualidade, t = tempo de estocagem,

F = valor da estatística F obtido na análise de variância da regressão

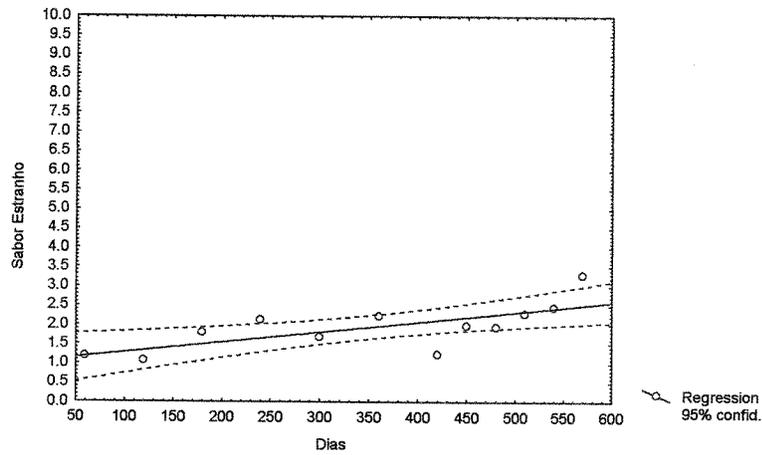
*** significância estatística ao nível de erro de 0,1%

CV = coeficiente de variação dos dados

(a)



(b)



(c)

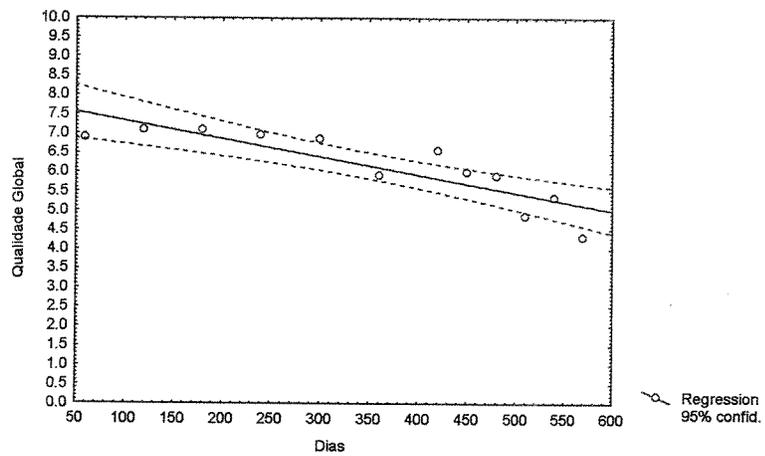
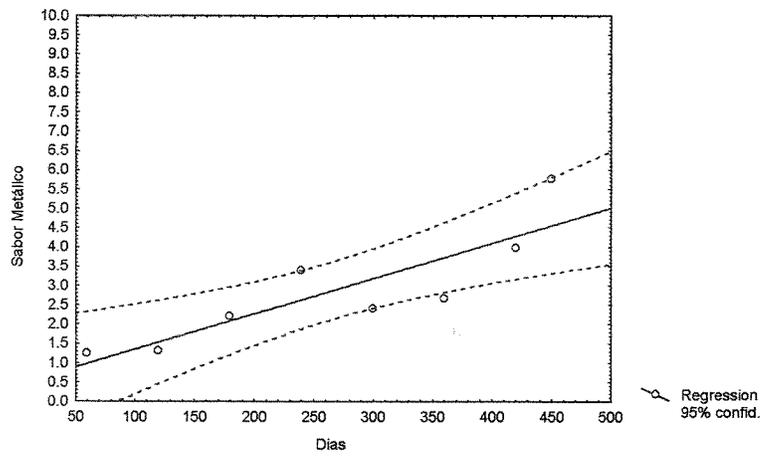
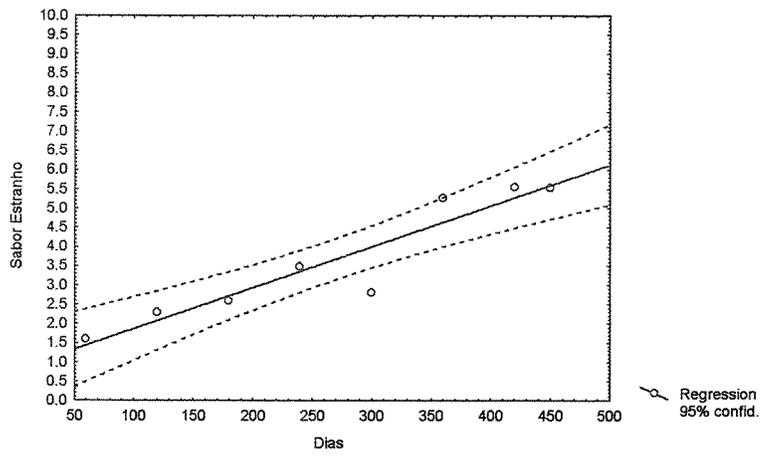


Figura 4.20. Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 1 ao longo da estocagem a 35°C.

(a)



(b)



(c)

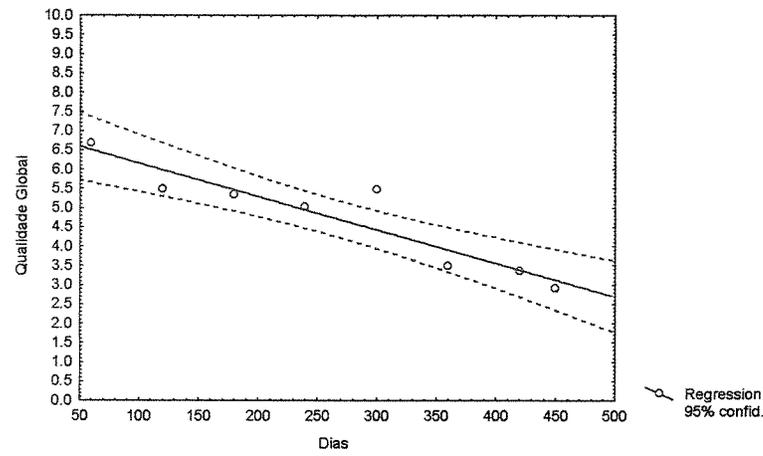
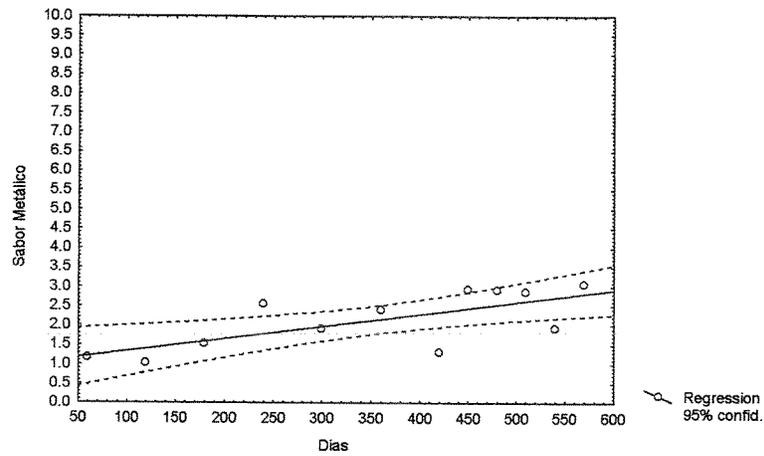
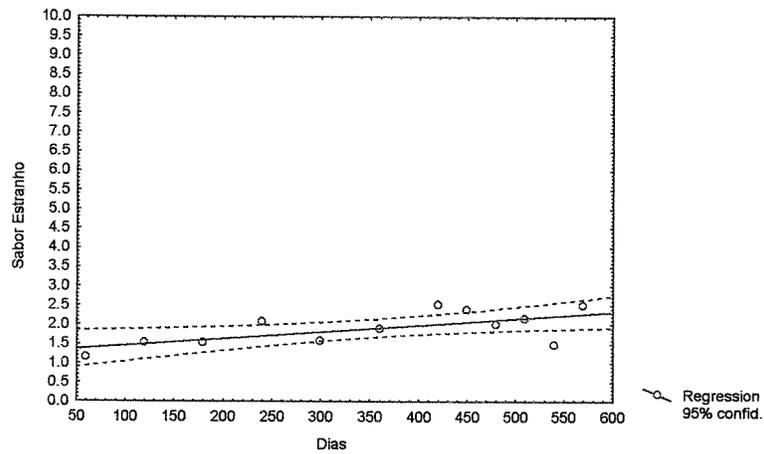


Figura 4.21. Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 2 ao longo da estocagem a 35°C.

(a)



(b)



(c)

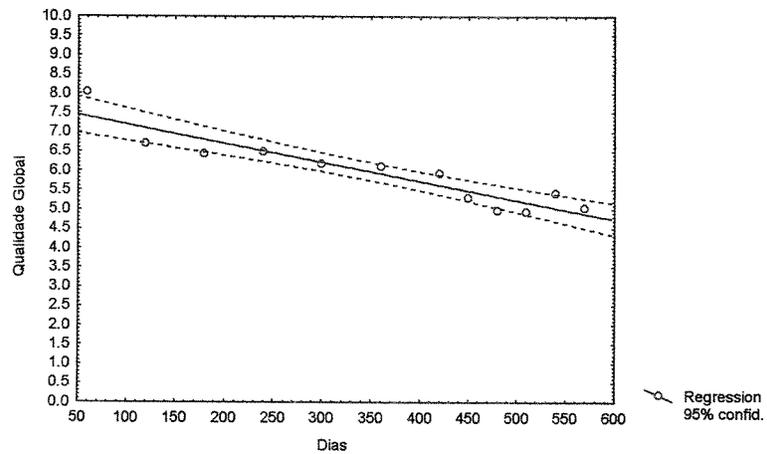
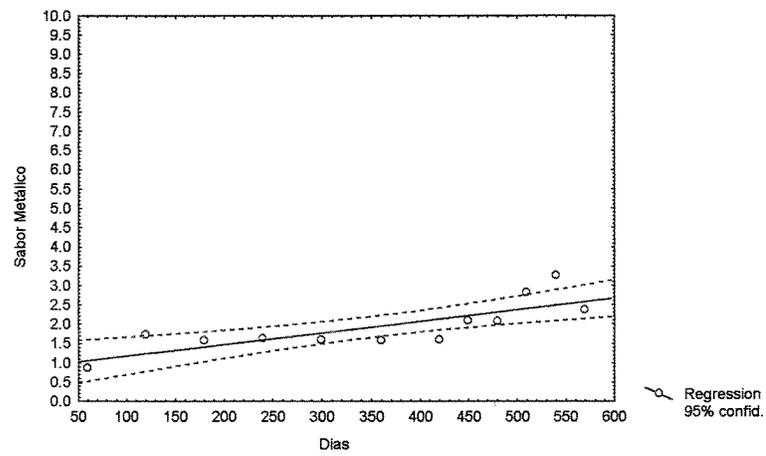
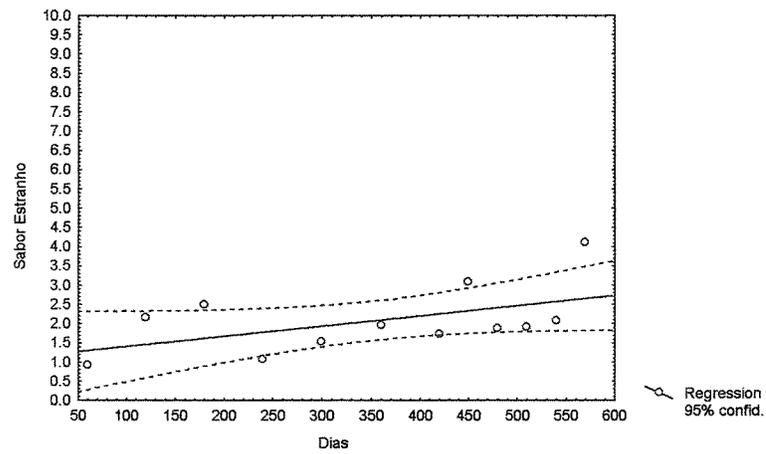


Figura 4.22. Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 3 ao longo da estocagem a 35°C.

(a)



(b)



(c)

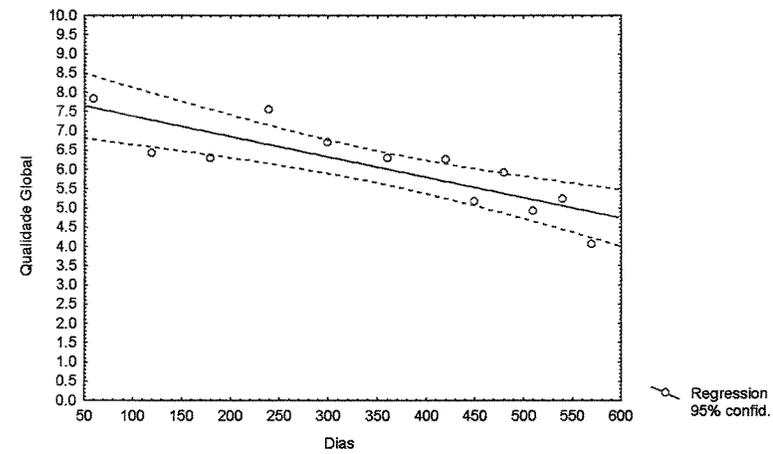


Figura 4.23. Regressão linear obtida para a variação do sabor metálico (a), sabor estranho (b) e grau de qualidade (c) para o pupunha acondicionado na Lata 4 ao longo da estocagem a 35°C.

Procurou-se estudar as correlações entre as notas dadas pelos julgadores aos sabores estranho e metálico com àquelas obtidas para a avaliação do grau de qualidade. Os coeficientes de correlação obtidos considerando todas as avaliações efetuadas ao longo da estocagem são relativamente baixos, conforme se pode verificar na Tabela 4.31, indicando que os demais parâmetros sensoriais avaliados, como cor, aroma e sabor característicos, apresentam uma influência também significativa no grau de qualidade dos produtos, não sendo confiável basear a vida útil do produto apenas no sabor metálico ou estranho. Além disso, deve ser observado que os valores médios relativos à escala de avaliação sensorial para o sabor metálico do palmito pupunha eram relativamente baixos mesmo quando a concentração de ferro dissolvido já ultrapassava 50 mg/kg, como confirmado ao comparar os resultados destas medidas ao longo da estocagem, indicando que a percepção deste sabor está relacionada a altos teores de ferro dissolvido no produto. Outra observação que justifica as baixas correlações encontradas diz respeito a grande variação entre as notas individuais dos julgadores, confirmando a existência de diferenças individuais na sensibilidade sensorial descrita em literatura.

Tabela 4.31. Correlações entre os resultados de avaliação sensorial dos sabores metálico e estranho com o grau de qualidade ao longo da estocagem.

Coeficientes de correlação			
Estocagem a 35°C			
	Sabor metálico	Sabor estranho	Grau de qualidade
Sabor metálico	1,0000	0,4258	- 0,5182
Sabor estranho	0,4258	1,0000	- 0,5283
Grau de qualidade	- 0,5182	- 0,5283	1,0000
Estocagem a temperatura ambiente			
Sabor metálico	1,000	0,9867	- 0,5492
Sabor estranho	0,6867	1,0000	- 0,6503
Grau de qualidade	- 0,5492	- 0,6503	1,0000

Determinação do *threshold* sensorial para o sabor metálico causado pela presença de ferro

Os testes de sensibilidade efetuados permitiram observar uma grande variação na sensibilidade ao sabor metálico entre os provadores, bem como para um mesmo provador, entre as sessões. Foi possível concluir que o método descrito na ISO/DIS 3972 (1990) pode ser útil em etapas preliminares para treinamento e seleção de julgadores, mas não permite a determinação do *threshold* individual nem do grupo, uma vez que não resulta em dados que possam passar por uma análise estatística ou indiquem precisamente a concentração a partir da qual cada julgador reconheceu o sabor de interesse. Verificou-se que os julgadores tendem a assinalar respostas correspondentes a grandes variações de intensidade do sabor mesmo quando não identificam claramente a sensação percebida.

Os testes preliminares realizados permitiram concluir que os julgadores, em geral, identificaram a presença de ferro em água para as concentrações de 1,13 mg/kg a 1,20 mg/kg de ferro adicionadas na forma de sulfato ferroso heptahidratado. Os testes de sensibilidade preliminares com palmito pupunha não foram conclusivos, pois houve grande variação nos resultados individuais obtidos, com indicação da percepção de alteração do sabor entre 15 mg/kg e 25mg/kg de ferro adicionado, porém sem definição do sabor metálico. Estes dados foram indicativos para a faixa final estudada na determinação do *threshold* do sabor metálico no palmito pupunha, definida de 1,5 mg/kg a 48mg/kg de ferro adicionado.

Os resultados da determinação instrumental do ferro presente nas diluições preparadas a partir de sulfato ferroso heptahidratado são apresentadas na Tabela 4.32. O ajuste destes dados por meio de regressão linear permitiu obter uma reta com coeficiente de determinação de 0,9992 e a equação apresentada a seguir, utilizada na correção do *threshold* estimado na etapa seguinte:

$$y = 1,5028x + 0,5967 \quad \text{Equação 4.1}$$

onde y = quantidade de ferro medida e x = quantidade de ferro adicionada.

Tabela 4.32. Valores relativos às concentrações de ferro desejadas nas amostras de palmito pupunha preparadas, quantidade sulfato ferroso heptahidratado adicionada e concentração de ferro medida.

Concentração de ferro desejada (mg/kg)	Quantidade de sulfato ferroso heptahidratado	
	adicionada (g/100g)	Concentração de ferro medida (mg/kg)
0	0	0,73
5	0,0202	8,24
10	0,0402	15,52
15	0,0602	22,46
20	0,0802	31,14
25	0,1002	38,20

Na etapa de seleção de julgadores, onze entre os treze que participaram, foram considerados aptos a participar do teste de *threshold*, tendo sido eliminados dois julgadores por não conseguirem discriminar as amostras com diferentes concentrações de ferro ao nível de erro de 5% além de não apresentarem boa repetibilidade, conforme e apresentado na Tabela 4.33.

Os resultados obtidos na análise de variância dos dados individuais da avaliação da magnitude de diferenças no sabor metálico para as comparações efetuadas segundo o delineamento experimental sugerido por LUNDAHL *et al* (1986) para a determinação do *threshold* do sabor metálico no palmito pupunha por 11 julgadores selecionados, encontram-se na Tabela 4.34. Verifica-se que houve interação significativa entre os julgadores e os grupos de amostras, indicando que os julgadores diferiram entre si na quantificação das diferenças de sabor metálico percebidas entre a amostra de referência e as demais. O valor da estatística F para esta interação é, entretanto, menor do que o correspondente ao efeito do grupo, o que associado ao fato de não haver interação entre provadores e amostras dentro de cada grupo, permite assumir a necessária confiabilidade nos resultados obtidos, sendo indicado que as diferenças estatisticamente significativas detectadas se devem ao efeito das diferenças entre as amostras. Verifica-se que, entre os grupos, somente foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre as amostras do Grupo 3.

Tabela 4.33. Valores da estatística F obtidos na análise de variância a dois fatores (amostra e repetição) dos dados de avaliação de amostras de água adicionadas de 0, 3, 6 e 12 mg de ferro/kg por 13 julgadores com quatro repetições.

Número do julgador	F amostras	F repetições
1	161,23 *	2,29 ^{n.s.}
2	5,13 *	0,35 ^{n.s.}
3	3,95 *	1,15 ^{n.s.}
4	20,99 *	1,83 ^{n.s.}
5	1,73 ^{n.s.}	0,60 ^{n.s.}
6	15,06 *	7,10 *
7	23,69 *	2,15 ^{n.s.}
8	1,24 ^{n.s.}	8,65 *
9	18,70 *	2,08 ^{n.s.}
10	13,84 *	2,48 ^{n.s.}
11	14,91 *	0,10 ^{n.s.}
12	23,46 *	0,84 ^{n.s.}
13	19,71 *	0,53 ^{n.s.}

* significativo ao nível de erro de 5%

n.s.: não significativo ao nível de erro de 5%

A menor concentração de ferro no palmito pupunha para a qual se detectou diferença estatística em relação ao valor zero da escala sensorial utilizada, para o qual os valores relativos à amostra referência codificada foram corrigidos e cuja média obtida foi utilizada para normalização dos demais dados, foi 6 mg/kg, conforme se pode verificar na Tabela 4.35. Entretanto, as comparações das médias entre si apresentadas nesta mesma Tabela, indicam que somente há diferença estatisticamente significativa ao nível de erro de 1% entre as médias relativas às amostras do Grupo 3 e às amostras dos outros grupos, ou seja, pode-se afirmar com 99% de certeza que as amostras do Grupo 1 e do Grupo 2 não diferem entre si, não perdendo a informação de que a primeira amostra avaliada do Grupo 1, de menor concentração entre todas, não difere do zero da escala e, conseqüentemente, as amostras com concentrações de 3 mg/kg, 6 mg/kg, e 12 mg/kg também não diferem do valor zero da escala. Em concordância com o resultado da Tabela 4.34, isto confirma que o *threshold* de reconhecimento do sabor metálico no

palmito pupunha situa-se na faixa de concentração compreendida no Grupo 3, de 24 mg/kg a 48mg/kg. A correção destas concentrações adicionadas para as determinadas instrumentalmente (Equação 4.1), definem, por fim, o *threshold* do sabor metálico no palmito pupunha, o qual se encontra na faixa de 37 mg/kg a 73 mg/kg de ferro ao nível de 99% de probabilidade.

Tabela 4.34. Diferenças entre as amostras de palmito pupunha adicionadas de ferro e a amostra controle codificada (sem adição) entre os grupos: valores da estatística F obtidos da análise de variância segundo o delineamento experimental utilizado.

Fator	Valor da estatística F
Provador	4,11 **
Grupo	24,66 **
Provador X Grupo	4,31**

Amostra em cada grupo	
Grupo 1	0,22 ^{n.s}
Grupo 2	0,40 ^{n.s}
Grupo 3	13,06**

Provador X amostra em cada Grupo	
Grupo 1	0,82 ^{n.s}
Grupo 2	0,54 ^{n.s}
Grupo 3	1,34 ^{n.s}

** significativo ao nível de erro de 1%

n.s.: não significativo ao nível de erro de 5%

É interessante notar que os valores médios obtidos para as amostras adicionadas de ferro correspondem a pequenas diferenças em relação à amostra referência (sem adição) na escala utilizada, situando-se abaixo do ponto médio da escala, que corresponderia a um grau de diferença médio. Esta observação sugere que a concentração equivalente à adição de 6 mg/kg ou 9,6 mg/kg quando corrigida pela Equação 4.1, menor concentração que indicou uma diferença estatisticamente significativa em relação ao zero da escala (Tabela 4.35), deva estar relacionada ao *threshold* de detecção do sabor metálico. Além disso, observa-se que, mesmo para o aparentemente grande intervalo em que o *threshold* de reconhecimento do sabor metálico se situa, as médias encontradas para as amostras do Grupo 3 são relativamente baixas.

Tabela 4.35. Valores médios normalizados obtidos para cada amostra de palmito pupunha adicionada de ferro e resultados do teste *t de Student* usados em duas etapas simultâneas de comparação pareada das diferenças entre as médias obtidas para determinação do *threshold* de sabor metálico.

Primeiro teste <i>t</i> : comparação das médias normalizadas com o valor zero da escala sensorial					
Grupo	Amostra	Concentração (mg/kg)	Valor médio	Erro-padrão	Valor de <i>t</i>
1	1	1,5	0,63	0,33	1,88 ^{n.s}
	2	3,0	0,85	0,35	2,39 ^{n.s}
2	1	6,0	1,31	0,30	4,29 ^{**}
	2	12,0	1,56	0,36	4,28 ^{**}
3	1	24,0	2,08	0,34	6,07 ^{**}
	2	48,0	3,58	0,40	8,85 ^{**}
Segundo teste <i>t</i> : comparação das médias normalizadas entre si					
Médias comparadas	Diferença entre as médias	Erro-padrão da diferença	Valor de <i>t</i>		
(2,1) vs (1,2)	0,46	0,46	1,01 ^{n.s}		
(2,1) vs (1,1)	0,68	0,45	1,51 ^{n.s}		
(2,2) vs (2,1)	0,24	0,28	0,88 ^{n.s}		
(2,2) vs (1,2)	0,71	0,49	1,45 ^{n.s}		
(2,2) vs (1,1)	0,93	0,51	1,83 ^{n.s}		
(3,1) vs (2,2)	0,53	0,56	0,95 ^{n.s}		
(3,1) vs (2,1)	0,77	0,49	1,57 ^{n.s}		
(3,1) vs (1,2)	1,24	0,52	2,36 ^{n.s}		
(3,1) vs (1,1)	1,46	0,50	2,89 ^{**}		
(3,2) vs (3,1)	1,50	0,40	3,76 ^{**}		
(3,2) vs (2,2)	2,03	0,55	3,69 ^{**}		
(3,2) vs (2,1)	2,27	0,51	4,4 ^{**}		
(3,2) vs (1,2)	2,74	0,50	5,52 ^{**}		
(3,2) vs (1,1)	2,96	0,55	5,4 ^{**}		

** significativo ao nível de erro de 1%

n.s.: não significativo ao nível de erro de 5%

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Os espectros de impedância obtidos estão apresentados na forma de Diagrama de Bode, mais apropriado à variação no módulo de impedância observada. De modo geral, observou-se que o comportamento individual das latas frente à EIS é muito variável. Isto se deve ao fato de a técnica ser sensível a qualquer variação na superfície das amostras, o que de fato ocorre entre as unidades de cada tipo de lata tanto em termos de massa e porosidade da camada seca dos vernizes, conforme Figura 4.1 e Tabela 4.1, quanto em relação à presença de riscos e defeitos superficiais visualmente observados. Esta presença de “defeitos”, relacionada à qualidade do material envernizado e da lata como um todo, incluindo a proteção da região de soldagem, inviabilizou o modelamento dos dados ao circuito equivalente proposto por HOLLAENDER *et al* (1992) na parte dos espectros relativa a baixas frequências, pois causam interferências indesejáveis na medida em que expõem a superfície metálica que deveria estar protegida do contato com o eletrólito.

A dificuldade de interpretar espectros de impedância de sistemas metal/revestimento orgânico/eletrólito reside justamente nos desvios em relação ao comportamento ideal previsto na teoria, desvios estes atribuídos aos defeitos descritos acima, que formam heterogeneidades dielétricas, ou seja, variações na distribuição da capacitância sobre a superfície rugosa, fraccionada ou porosa em relação à resistência do eletrólito. Este aspecto foi abordado com clareza por GÖHR *et al* (1995), que explicam que, nestes casos, a resposta em frequência obtida por meio da EIS não pode ser descrita por elementos resistência-capacitância simples, como nos sistemas de comportamento ideal, pois quando há dispersão de capacitância, o sistema passa a corresponder a modelos de comportamento aproximadamente ideal somente quando em fase constante, definindo-se assim os “elementos de fase constante” mais apropriados à descrição destes sistemas. Segundo os autores citados, o comportamento ideal somente seria aplicável a um capacitor de placas ideal, o que requer um meio dielétrico homogêneo entre dois planos absolutamente lisos, paralelos e de mesmo potencial, o que resultaria em ausência de gradientes de permissividade relativa ou textura na superfície; estas condições nem mesmo a dupla camada de eletrodos idealmente polarizados atenderiam. Na prática ocorre que a resistência do eletrodo em altas frequências e os processos faradaicos em baixas frequências se sobrepõem.

Pelo exposto, somente foi possível obter dados numéricos a partir do modelamento dos espectros obtidos na parte correspondente à altas frequências, obtendo-se elementos em fase constante capazes de representar o desempenho dos diferentes materiais, conforme discutido adiante.

Os espectros completos mais representativos obtidos para a área dos fundos das latas e junção corpo-fundo bem como para as latas cheias antes e após o tratamento catódico efetuado, encontram-se no Anexo III. Na Figura 4.24 estes espectros estão ilustrados para a região do fundo das Latas 1, 2 e 3, para estas embalagens cheias e para a Lata 4 nas duas condições. Há dificuldades na interpretação destes espectros uma vez que se relacionam a diferentes áreas avaliadas devido ao tamanho diferenciado das latas e seus componentes, quais sejam, fundo e corpo. Em geral, as Latas 1, 2 e 3 apresentaram valores semelhantes de impedância na área do fundo e junção fundo-corpo e para a área interna total (latas cheias), conforme observado na Figura 4.24, sendo os primeiros superiores aos segundos. Isto sugere que a área do corpo das latas, que inclui a região de soldagem lateral, crítica sob o ponto de vista de proteção contra processos corrosivos, apresenta menor resistência que a área do fundo, cuja parte crítica refere-se à junção corpo-fundo onde há a deformação mecânica do material envernizado para formação da recavação. Entretanto após tratamento catódico, a Lata 1 tendeu a apresentar menores valores de impedância que as Latas 2 e 3. Para a Lata 4 observa-se, em geral, um comportamento altamente capacitivo para a área do fundo e para a lata cheia com valores próximos de impedância, sugerindo que as áreas críticas de uma lata citadas anteriormente estão adequadamente protegidas pelo verniz, observando-se, entretanto, uma grande perda de resistência após o tratamento catódico, com grande diminuição nos valores de impedância.

No Anexo IV são apresentados os espectros obtidos nos testes rápidos para a área dos fundos das latas e junção corpo-fundo bem como para as latas cheias antes e após o tratamento catódico efetuado. Estes espectros confirmam as informações obtidas nos espectros completos e evidenciam um comportamento mais heterogêneo entre as unidades da Lata 1, para as quais se observa maior variação na inclinação das curvas de impedância em altas frequências.

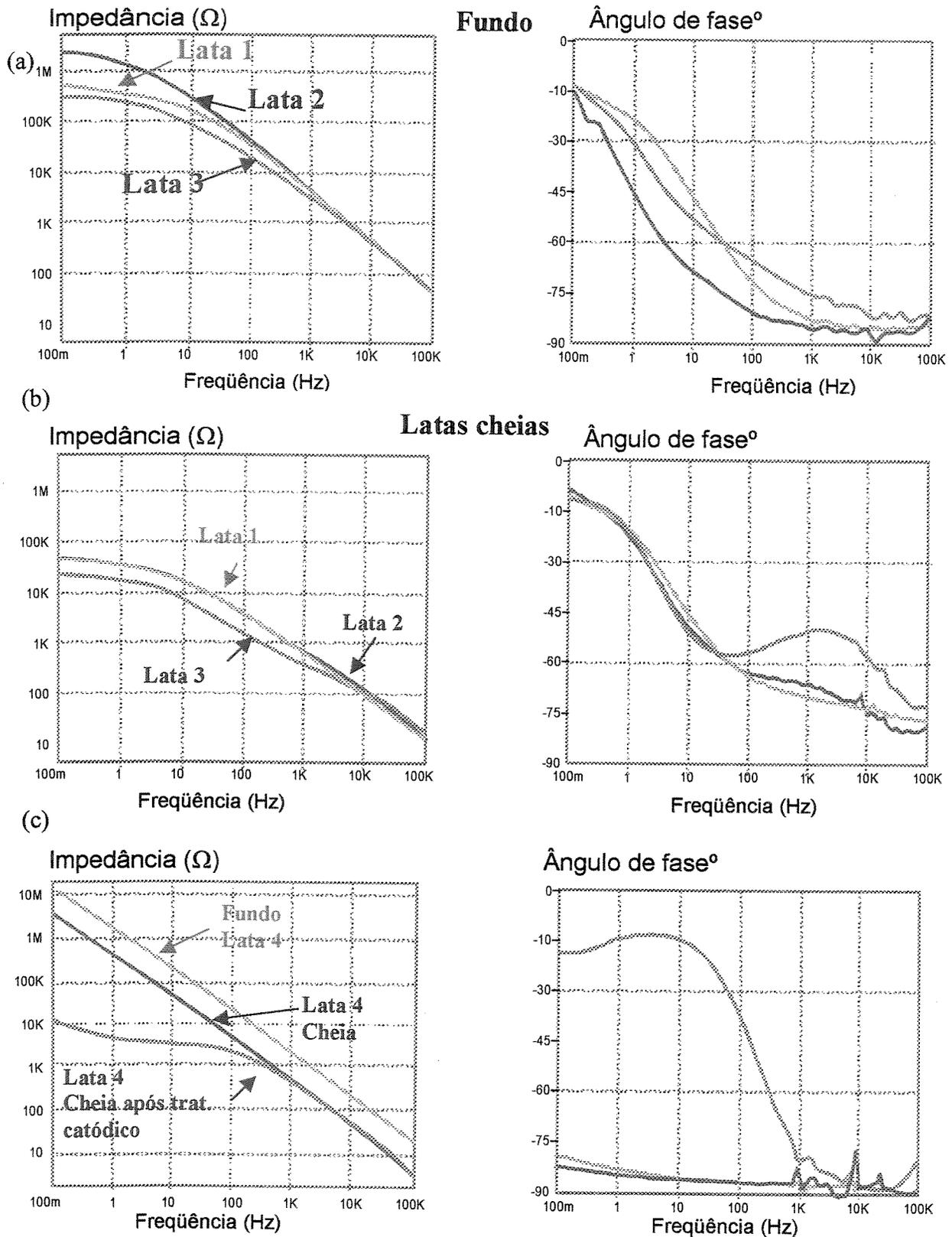


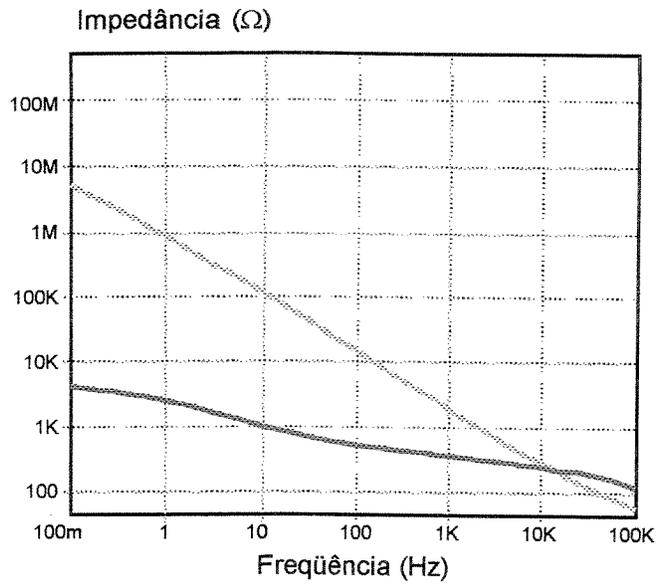
Figura 4.24. Diagramas de Bode obtidos para a área do fundo e junção corpo-fundo (a) e Latas 1, 2 e 3 cheias antes do tratamento catódico (b) e Lata 4 nestas condições e após tratamento catódico (c).

Da mesma forma, os espectros completos obtidos para as medidas a 2-pólos na superfície dos corpos das latas são apresentados no Anexo V. Na Figura 4.25 se pode observar o comportamento típico de cada lata estudada antes e após o tratamento catódico, enquanto na Figura 4.26 é possível avaliar o desempenho de todas as amostras frente ao tratamento catódico de forma comparativa. Nestes espectros, relativos à medida sob áreas idênticas para todas as amostras, é possível a comparação direta dos resultados, verificando-se que as Latas 2, 3 e 4 apresentam comportamento semelhante, com valores próximos de impedância, enquanto a Lata 1 apresenta menores valores.

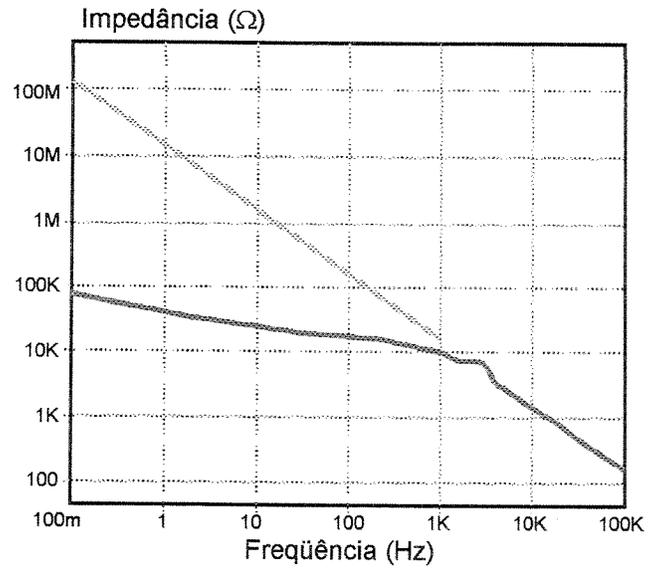
No Anexo VI encontram-se os espectros completos relativos às medidas a 2-pólos sobre a superfície dos fundos das latas antes e após o tratamento catódico, observando-se, em geral, alta impedância para todas as Latas estudadas, com somente algumas unidades apresentando defeitos no verniz. É possível observar que o efeito do tratamento catódico foi mais drástico para o fundo da Lata 4 do que para as demais, indicando a maior tendência à delaminação do verniz na primeira.

No Anexo VII encontram-se agrupados os diagramas de Bode para o ângulo de fase correspondentes aos espectros obtidos após tratamento catódico das latas cheias, evidenciando as diferenças observadas quanto à frequência de corte à 60° entre as Latas estudadas. A Figura 4.27 ilustra de forma comparativa para as Latas 3 e 4 os valores obtidos para a frequência de corte (f_c) à 60° : menores valores de f_c para a Lata 4 indicam menor influência do tratamento catódico sobre a resistência do material envernizado.

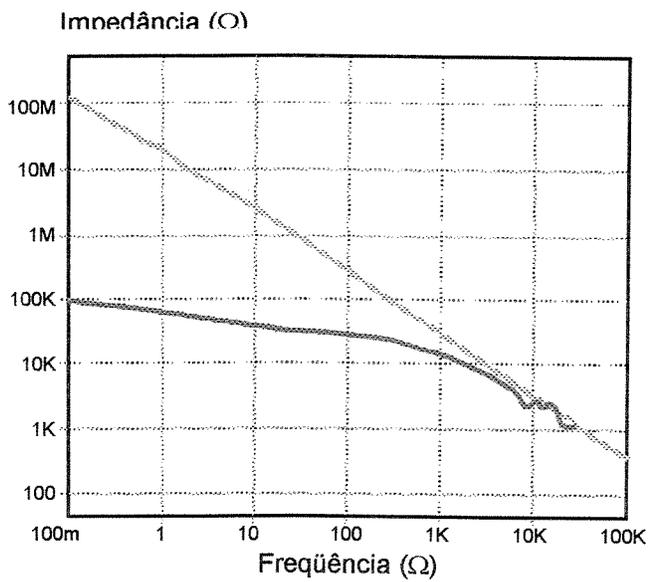
Lata 1



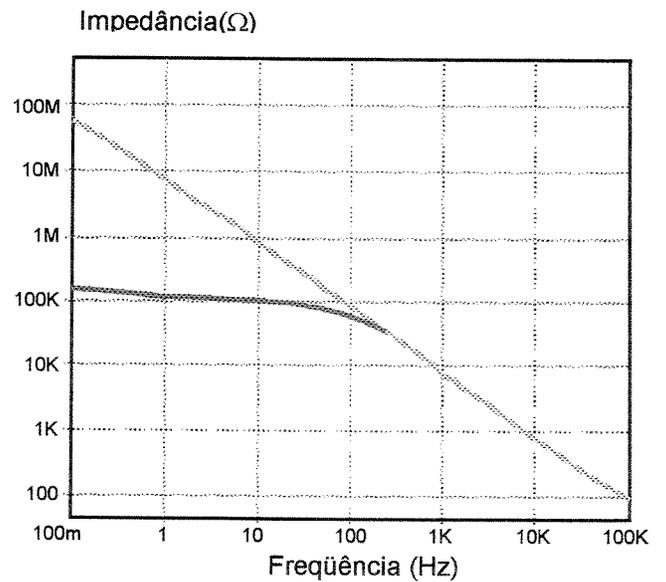
Lata 2



Lata 3



Lata 4



----- Antes do tratamento catódico

————— Depois do tratamento catódico

Figura 4.25. Diagramas de Bode para o módulo de impedância, obtidos nas medidas superficiais a 2-pólos no corpo das latas antes e após o tratamento catódico.

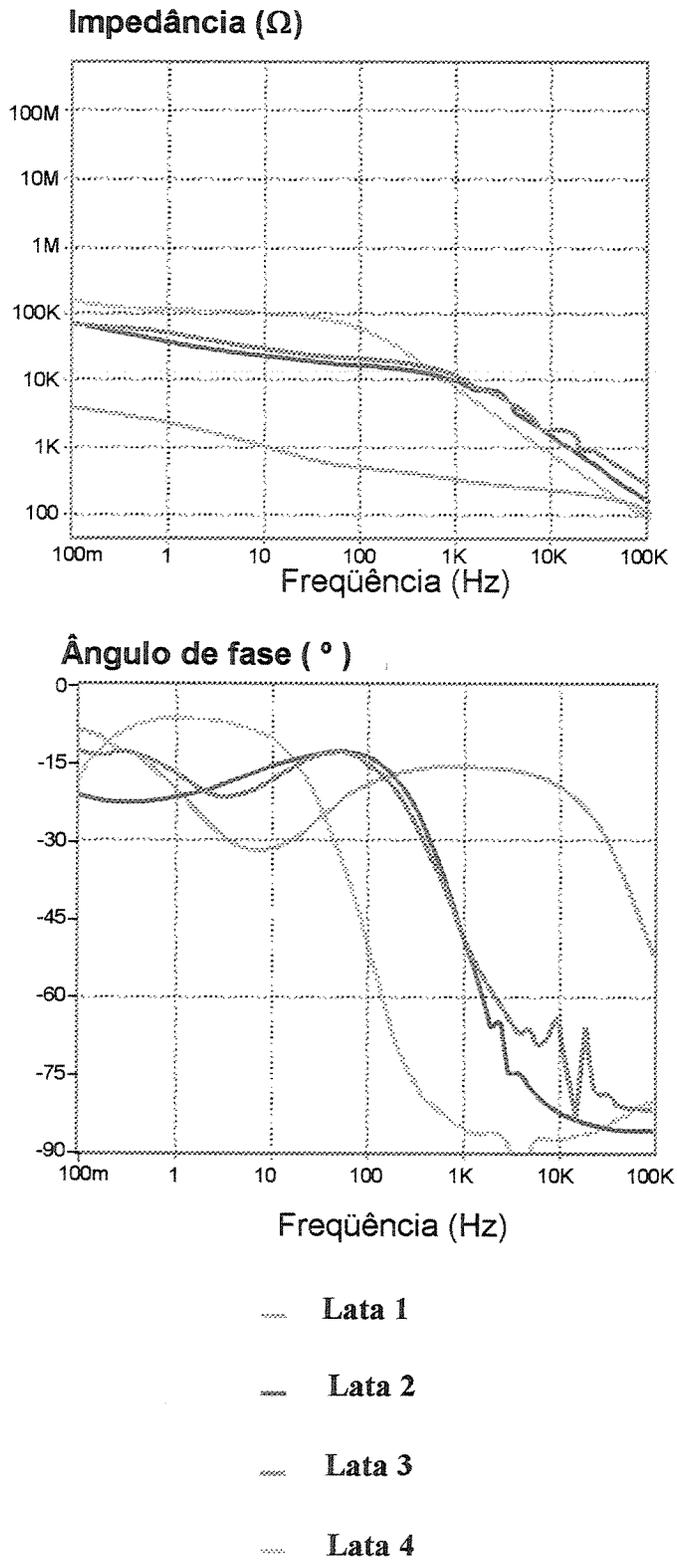


Figura 4.26. Diagramas de Bode obtidos nas medidas superficiais a 2-pólos no corpo das latas após o tratamento catódico.

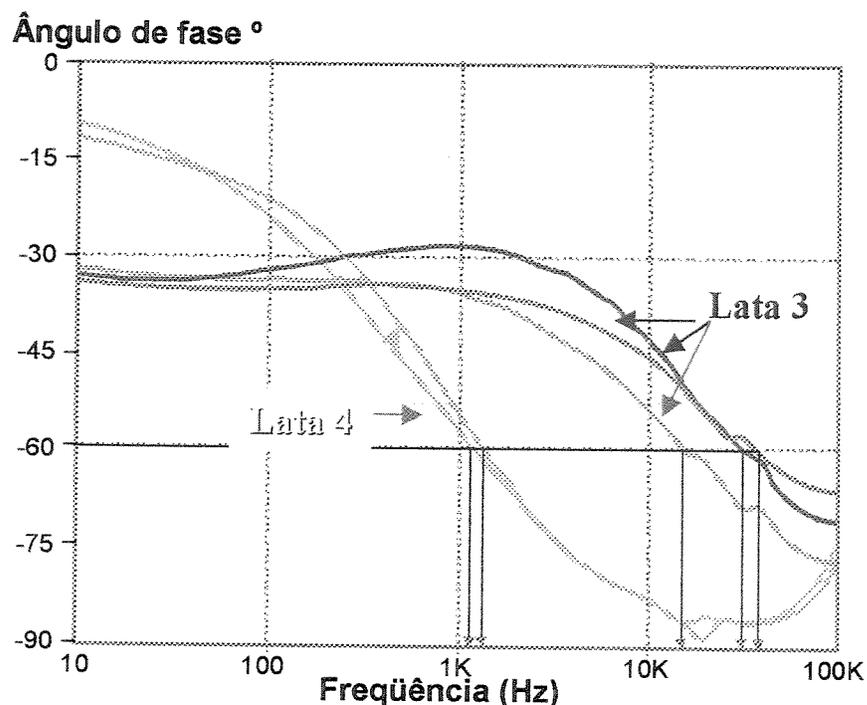


Figura 4.27. Diagramas de Bode para o ângulo de fase, obtidos para as Latas 3 e 4 cheias após o tratamento catódico, evidenciando diferentes valores para a frequência de corte a 60°.

Os resultados relativos à “capacitância não ideal” do verniz e correspondentes valores da inclinação “- a” obtidos a partir dos espectros apresentados nos Anexos III e IV para o fundo e junção corpo fundo e latas cheias, bem como os valores de frequência de corte à 60° após tratamento catódico encontram-se na Tabela 4.36, onde são também apresentados os valores de ferro e estanho médios encontrados ao final da estocagem a 35°C e corrigidos proporcionalmente para cada lata, área de soldagem e área interna total, isto é, considerando as dimensões das embalagens. Os maiores desvios encontrados para a superfície dos corpos das Latas 1 e 2 indicam a maior presença de defeitos pontuais do verniz, relacionados à maior corrosão e dissolução de ferro, com influência da qualidade do envernizamento na área ondulada do corpo destas latas e da área de soldagem. Quanto mais próximo de 1 é o valor de -a, mais certeza se tem de que o valor obtido para “capacitância não ideal” do verniz se aproxima ao dado real da capacitância do verniz, a qual não pode ser diretamente medida quando há defeitos no filme de verniz. Assim, quanto menor é o valor de -a, maior é a área de verniz com defeitos, que interfere nas medidas. Na Tabela 4.36, além dos valores de -a obtidos para duas unidades de Lata 1 (A11 e A12) e uma (D02) para a Lata 4, extremamente baixos e que não devem ser considerados (em negrito na

Tabela), observa-se que os resultados para as Latas 1,2 e 3 são similares, enquanto para a Lata 4 são maiores e indicam a menor presença de defeitos no envernizamento desta amostra.

Quanto à de frequência de corte à 60° após tratamento catódico (Anexo VII e Tabela 4.36), os menores valores correspondentes à Lata 4 indicam menor taxa de delaminação do verniz na lata como um todo, seguida da Lata 2, Lata 3 e, por último, a Lata 1. Para as Latas 1, 2 e 3, os maiores valores encontrados podem estar relacionados à maior porosidade do verniz ou presença de defeitos. A comparação dos valores da frequência de corte à 60° após tratamento catódico com as quantidades de metais dissolvidos ao final da estocagem à 35°C corrigidas para as áreas das Latas, indicam uma possível correlação entre estes parâmetros, uma vez que os menores valores da frequência de corte à 60° encontrados para a Lata 4 podem estar associados à menor taxa de migração de ferro e maiores de estanho encontrada nesta amostra.

As correções dos valores de capacitância do verniz em relação às áreas de medida experimental são apresentadas na Tabela 4.37, onde se acrescenta a medida do desvio relativo à capacitância medida, ou seja, obtida pela simulação dos dados frente ao modelo de circuito equivalente utilizado. Os maiores desvios encontrados para os valores corrigidos de capacitância para o corpo das Latas 1 e 2 indicam a maior presença de defeitos no verniz e maior tendência à corrosão localizada. A Lata 3 tende a apresentar um desempenho levemente superior a estas enquanto a Lata 4 se destaca entre todas, havendo indicação de diferentes mecanismos de corrosão nesta em relação às demais.

Em relação aos resultados do teste de imersão realizado para a Lata 3 e 4, a variação do potencial de equilíbrio com o tempo é apresentada na Figura 4.28, onde se observa que a Lata 3 alcançou potenciais mais eletropositivos, ao redor de -100 mV.ECS, ao final de 720 horas do que a Lata 4, ao redor de -350 mV.ECS para o mesmo período, sugerindo processos eletroquímicos de interação substrato metálico/eletrolito diferenciados. Para a Lata 3, os potenciais mais eletropositivos estão associados a processos de corrosão localizada, com efeito dos produtos de corrosão, enquanto para a Lata 4, os potenciais mais eletronegativos podem estar associados a processos de corrosão contínua, característico do desestanhamento de folha-de-flandres.

Tabela 4.36. Valores individuais obtidos a partir do ajuste ao modelo de HOLLAENDER *et al* (1992) para a capacitância não ideal (C) e coeficiente de dissipação (-a) correspondente verniz afetado, frequência de corte para o ângulo de fase 60° após tratamento catódico e metais dissolvidos com correção para as diferentes partes das latas.

Amostra*	Área junção corpo-fundo (pouco volume do eletrólito)		Área interna total (Lata cheia)		Frequência de corte no ângulo de fase 60° (kHz)	Metais dissolvidos no palmito pupunha após 570 dias de estocagem à 35°C	
	C (nF)	- a	C (nF)	- a		Fe	Sn
Lata 1(A08)	49,45	0,8754	168,1	0,8848	5,40	87,7 ⁽¹⁾	1,8 ⁽¹⁾
(A11)	143,80	0,6863	415,8	0,7344	>200	30,7⁽²⁾	0,6⁽²⁾
(A12)	137,8	0,6864	352,1	0,7423	46	0,952⁽³⁾	0,020⁽³⁾
(A10)	38,83	0,9393	223,1	0,8489	40	0,103 ⁽⁴⁾	0,002 ⁽⁴⁾
Lata 2(B06)	40,87	0,9295	141,3	0,9310	3,44	97,5 ⁽¹⁾	7,5 ⁽¹⁾
(B07)	62,51	0,8006	177,5	0,8267	5,40	34,1 ⁽²⁾	2,6 ⁽²⁾
(B08)	45,94	0,9047	173,6	0,8605	6,75	1,059 ⁽³⁾	0,081 ⁽³⁾
(B14)	33,64	0,9553	164	0,8881	5,20	0,115 ⁽⁴⁾	0,009 ⁽⁴⁾
Lata 3(C06)	61,50	0,8579	153,7	0,8542	16,6	63,2 ⁽¹⁾	4,7 ⁽¹⁾
(C07)	51,36	0,8738	168,6	0,8138	32,5	22,1 ⁽²⁾	1,6 ⁽²⁾
(C14)	45,14	0,8933	130,3	0,8577	40,7	0,686 ⁽³⁾	0,051 ⁽³⁾
(C09)	42,3	0,9098	194,7	0,8082	25,6	0,074 ⁽⁴⁾	0,005 ⁽⁴⁾
Lata 4(D03)	77,11	0,9630	323,8	0,9577	1,40	41,8 ⁽¹⁾	26,0 ⁽¹⁾
(D04)	107,6	0,9061	345,1	0,9103	1,40	35,5 ⁽²⁾	22,1 ⁽²⁾
(D01)	71,62	0,9709	317,5	0,9921	0,34	0,844 ⁽³⁾	0,525 ⁽³⁾
(D02)	180,4	0,7859	423,5	0,9146	4,00	0,072⁽⁴⁾	0,044⁽⁴⁾

* Codificação entre parêntesis equivale à apresentada nos espectros de impedância eletroquímica apresentados nos Anexos II a VI, a partir dos quais os dados foram obtidos.

(1) Valor determinado nas amostras de palmito pupunha ao final da estocagem a 35°C, em mg/kg.

(2) Valor calculado a partir de (1) para mg/lata.

(3) Valor calculado a partir de (2) para mg/cm² da área de soldagem.

(4) Valor calculado a partir de (2) para mg/cm² da área interna total.

Tabela 4.37. Valores mais representativos obtidos a partir do ajuste ao modelo de HOLLAENDER *et al* (1992) para a capacitância (C) e coeficiente de dissipação (-a) do verniz intacto para as condições experimentais utilizadas, com correção em relação às áreas avaliadas para obtenção de valores comparáveis e desvio em relação aos valores calculados.

Amostra	Área (cm ²)	Camada média do verniz (g/m ²)	Capacitância medida (nF)	-a	Relação $\epsilon \cdot d$	Valores corrigidos		Capacitância ideal calculada para a área total (nF)	Desvio em relação ao valor medido (%)
						para a capacitância em relação às áreas (nF)			
						Fundo	Corpo		
Lata 1	(f) 7,07	10,1	3,004	0,9890	4,85	17,78			
	(c) 19,63	10,1	75,56	0,8723	44,36				
	(j) 64,78	10,1	38,83	0,9393		17,78	9,65	27,4	42
	(t) 206,25	10,1	168,1	0,8848		17,78	69,18	87,0	93
	(cc) 141,47	10,1	129,27		10,53		59,53	59,5	117
Lata 2	(f) 7,07	9,4	3,074	0,9900	4,62	18,20			
	(c) 19,63	9,1	9,136	0,9863	4,84				
	(j) 64,78	9,1	33,64	0,9553		18,20	9,63	27,8	21
	(t) 206,25	9,1	141,3	0,9310		18,20	69,04	77,6	82
	(cc) 141,47	9,1	107,66		7,91		59,41	59,4	81
Lata 3	(f) 7,07	7,3	4,237	0,9920	4,67	25,08			
	(c) 19,63	14,0	6,354	0,9407	5,16				
	(j) 64,78	14,0	42,30	0,9098		25,08	10,27	35,3	20
	(t) 206,25	14,0	130,3	0,8577		25,08	73,60	98,7	32
	(cc) 141,47	14,0	88,0		9,91		63,34	63,3	39
Lata 4	(f) 7,07	21,3	3,675	0,9869	12,45	40,02			
	(c) 19,63	15,8	17,36	0,9817	16,49				
	(j) 108,2	15,8	71,62	0,9709		40,02	20,83	60,9	18
	(t) 364,7	15,8	317,5	0,9921		40,02	254,46	294,5	8
	(cc) 256,5	15,8	245,88		17,87		226,86	226,9	8

(f) Medidas a 2-pólos no fundo

(c) Medidas a 2-pólos no corpo

(j) Medidas na junção corpo-fundo (pequeno volume do eletrólito)

(t) Medidas na área interna total (lata cheia)

(cc) Valores calculados para a área lateral interna do corpo das latas.

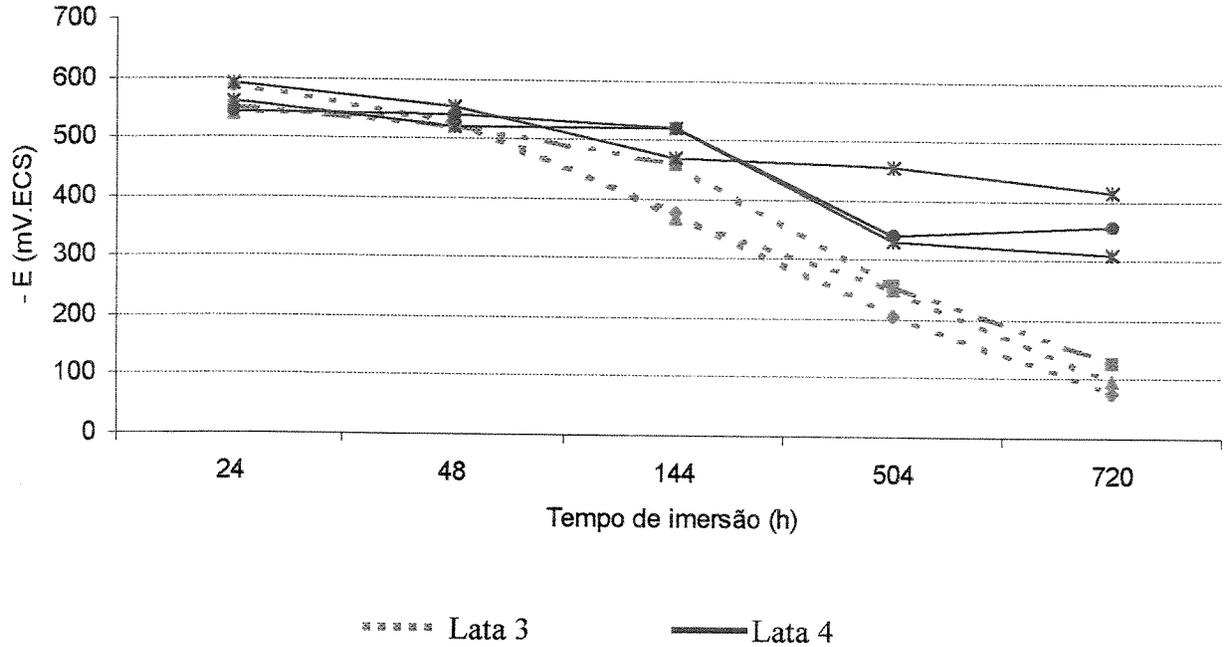
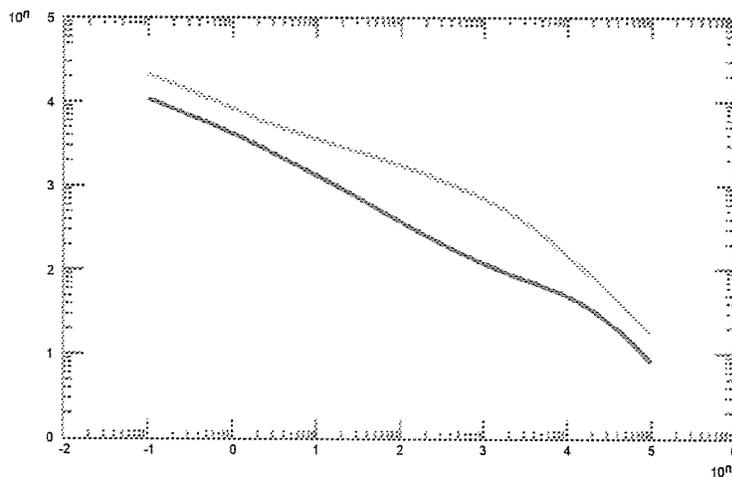


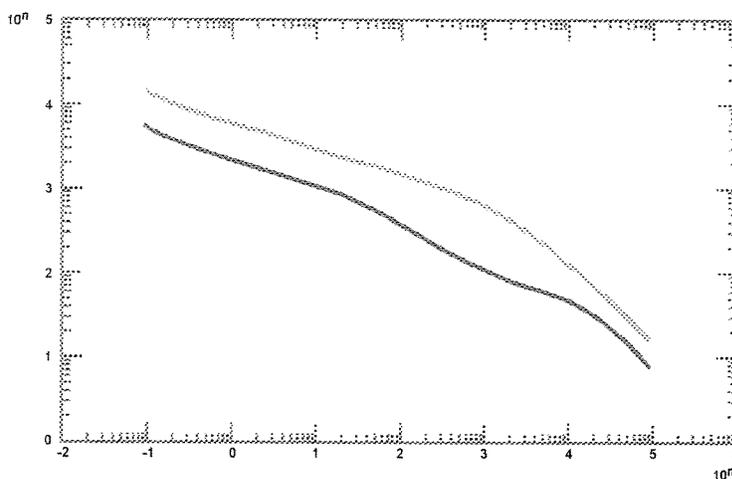
Figura 4.28. Variação do potencial de equilíbrio durante a avaliação do desempenho da Lata 3 e da Lata 4 frente ao teste de imersão.

No Anexo VIII são apresentados os espectros de impedância obtidos para a Lata 3 após 24, 48, 72, 144, 504 e 720 horas de imersão, enquanto no Anexo IX encontram-se os espectros obtidos para a Lata 4 nos mesmos períodos. Nas Figuras 4.29 e 4.30 são apresentados os Diagramas de Bode para o módulo de impedância e para o ângulo de fase, respectivamente, representativos do comportamento das Latas 3 e 4 após 72 h, 504 h e 720 h de imersão. A comparação dos espectros entre os dois tipos de latas permite observar um comportamento global diferente entre as amostras, sendo que a Lata 3 mantém níveis de impedância levemente superiores ao da Lata 4 além de haver evolução diferenciada para o diagrama de Bode em relação ao ângulo de fase durante o período. Ao final de 720 dias de imersão, o espectro obtido para a Lata 4 apresenta dois pontos mínimos na faixa de frequência avaliada, ou seja, duas transições do comportamento capacitivo (-90°) a resistivo (0°), contra somente um para a Lata 3. Isto indica que processos de interação com o eletrólito diferenciados, muito provavelmente relacionados à maior velocidade de encharcamento do verniz e permeação do eletrólito na Lata 4, com a existência de processos faradaicos na interface metal/verniz.

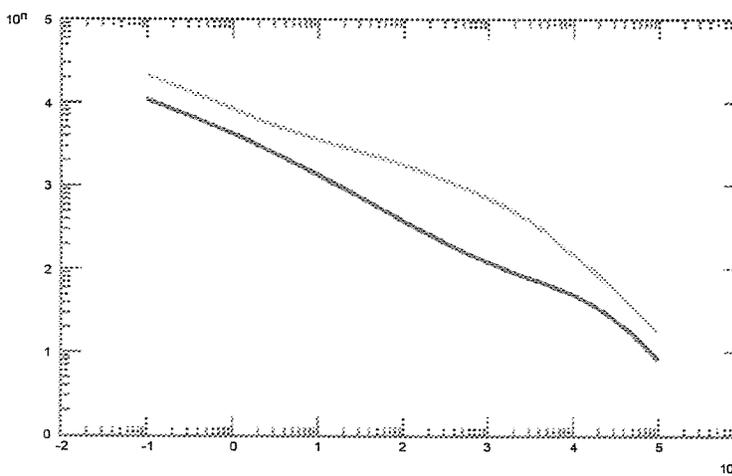
Impedância (Ω)



Após 72 h



Após 504 h



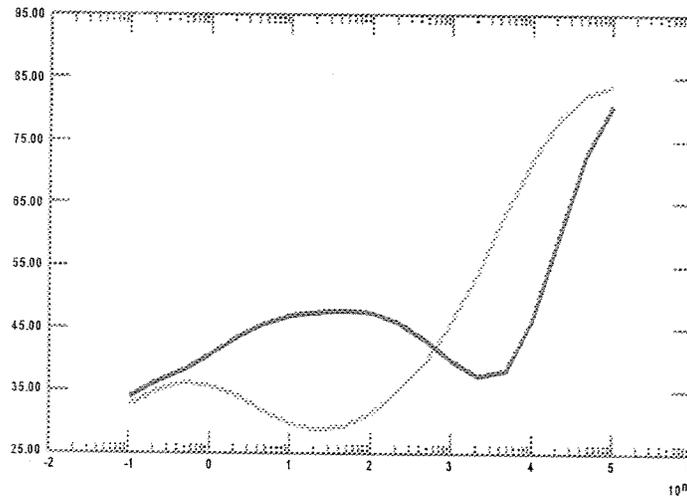
Após 720 h

Freqüência (Hz)

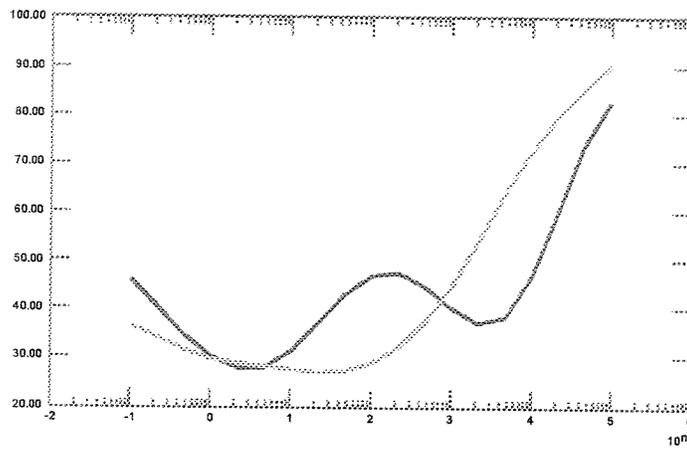
..... Lata 3
———— Lata 4

Figura 4.29. Diagramas de Bode para o módulo de impedância, obtidos para as Latas 3 e 4 após 72 h, 504 h e 720 h de imersão.

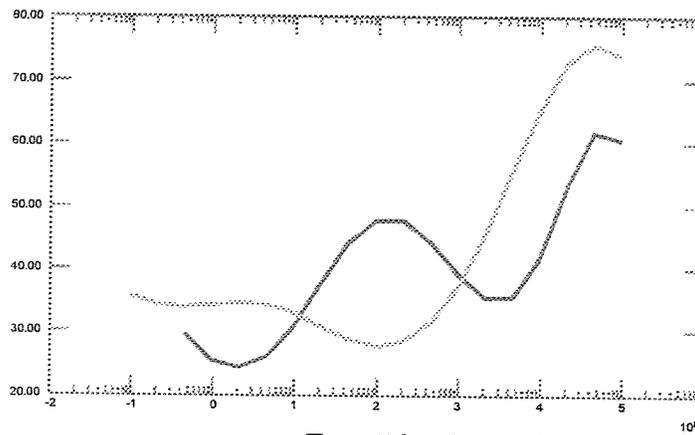
Ângulo de fase (°)



Após 72 h



Após 504 h



Após 720 h

Frequência (Hz)

..... Lata 3
———— Lata 4

Figura 4.30. Diagramas de Bode para o ângulo de fase, obtidos para as Latas 3 e 4 após 72 h, 504 h e 720 h de imersão.

Correlações estudadas

Grau de qualidade, sabor metálico e teor de ferro

Nas Figuras 4.31 a 4.34 são apresentadas as correlações obtidas entre o teor de ferro e o sabor metálico e o grau de qualidade para as Latas 1, 2, 3 e 4, respectivamente, mantidas à 35° C. Nestas Figuras são apresentados os coeficientes de determinação (r^2), que servem para avaliar o grau de ajuste dos pontos observados à reta estimada, sendo que a correlação pode ser melhor avaliada com base no coeficiente de correlação (r). Verifica-se que são obtidas correlações lineares aceitáveis entre o grau de qualidade do palmito pupunha e o teor de ferro dissolvido no produto para as Latas 1 e 3. A partir destas correlações é possível estimar o teor de ferro associado a um grau de qualidade no limite de aceitação, considerado como o valor 5,0 da escala utilizada, estabelecendo-se os seguintes valores:

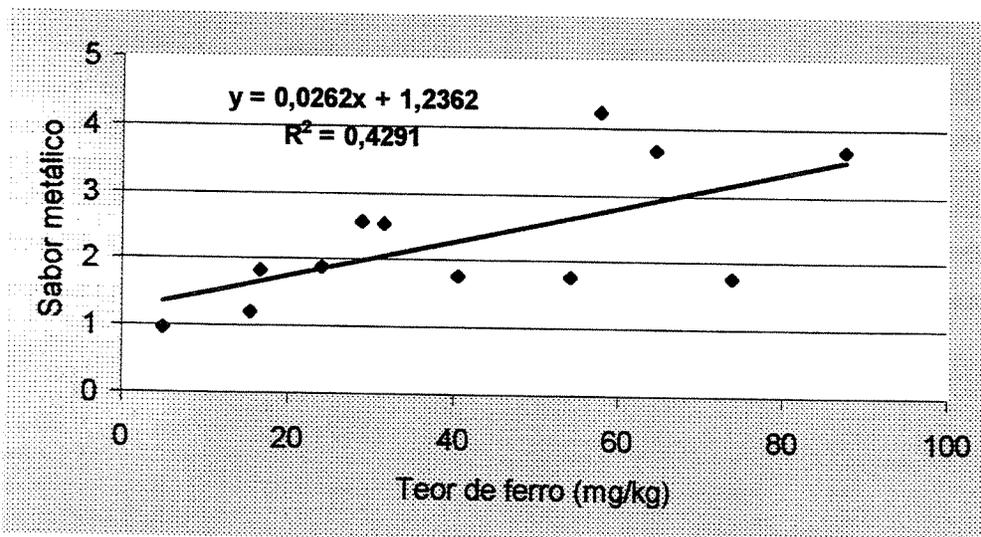
- Lata 1: 76,9 mg de ferro / kg;
- Lata 3: 59,3 mg de ferro / kg;

Para a Lata 2, a correlação encontrada não é tão boa quanto nas anteriores principalmente devido ao aparecimento do sabor estranho, o qual comprometeu em maior extensão o grau de qualidade do produto. O limite de aceitação quanto ao grau de qualidade para esta lata corresponde ao teor de ferro de 26,6 mg/kg, bem menor que os anteriores.

Para a Lata 4 observou-se o menor coeficiente de correlação linear entre o teor de ferro e o atributo de grau de qualidade entre as embalagens estudadas. Como já citado, para esta lata o teor de estanho atingiu níveis bem mais superiores que nas Latas 1, 2 e 3, verificando-se uma certa correlação linear entre os teores de estanho e o grau de qualidade para a Lata 4, conforme é possível observar na Figura 4.35. Embora o coeficiente de correlação linear encontrado não seja alto, o que provavelmente está relacionado ao fato do estanho não conferir sabor metálico da mesma forma que o ferro, esta observação é de grande interesse para o estudo dos mecanismos de corrosão, pois indica um comportamento diferenciado do sistema folha-de-flandres 5,6 g/m² / verniz poliéster em relação ao sistema folha-de-flandres 5,6 g/m² / verniz epóxi-fenólico. Aparentemente o verniz poliéster apresenta maior permeabilidade aos íons presentes na salmoura do palmito pupunha, permitindo à camada de estanho superficial uma participação mais ativa e

sua atuação típica como anodo de sacrificio no sistema, processo este típico de latas não-envernizadas. Para uma lata envernizada contendo um meio cítrico, as reações de corrosão normalmente ocorrem com intensidade marcante nas regiões de discontinuidades do verniz, sendo que a relação de áreas entre os metais expostos e as suas características eletroquímicas no meio em questão favorecem a dissolução de ferro (FARIA, 1989), conforme observado nas Latas 1, 2 e 3.

(a)



(b)

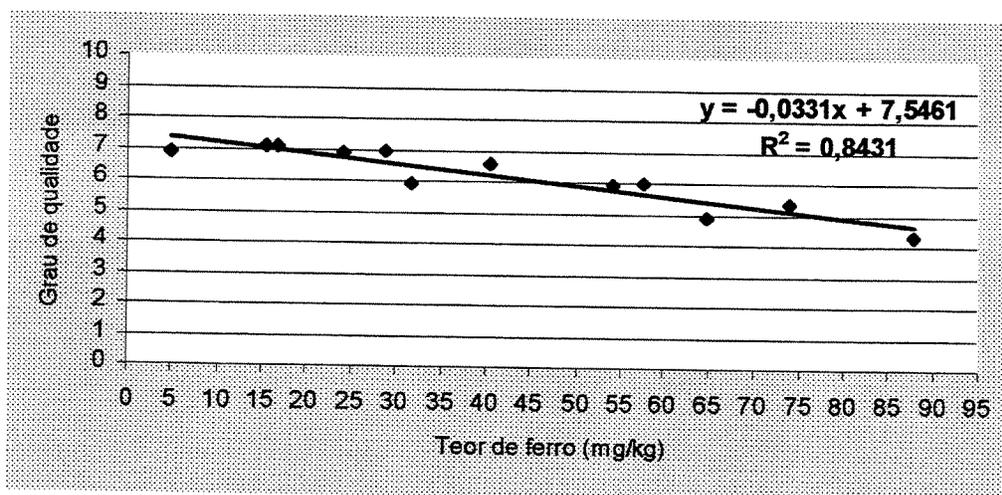
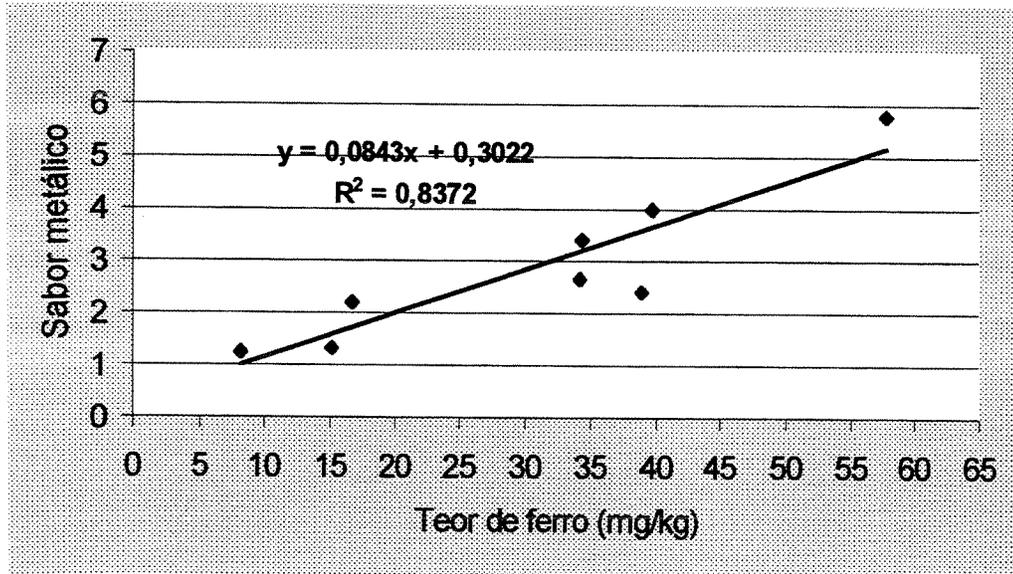


Figura 4.31. Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,6551$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,9182$ (b) para a Lata 1 estocada a 35°C .

(a)



(b)

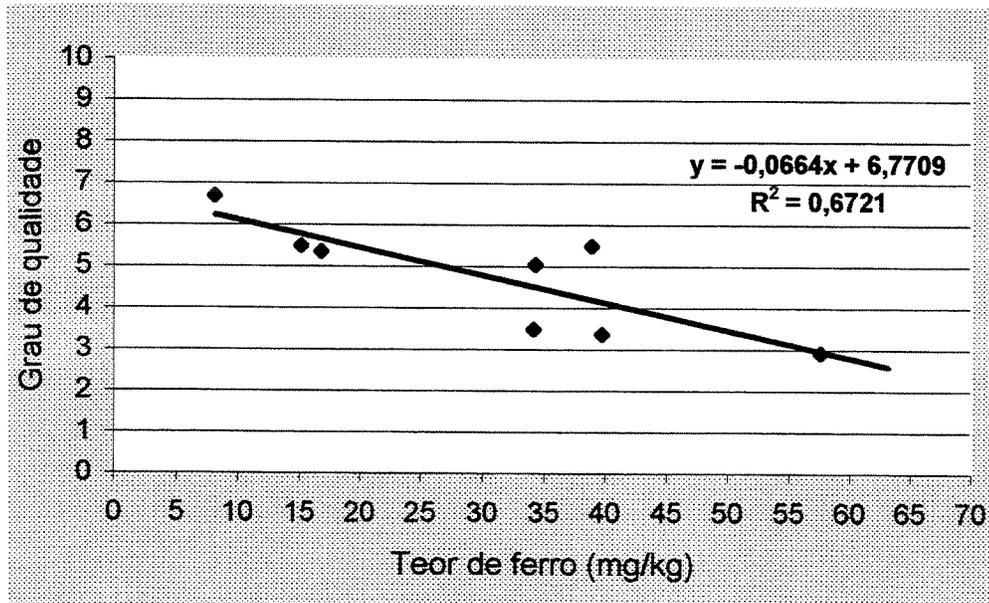
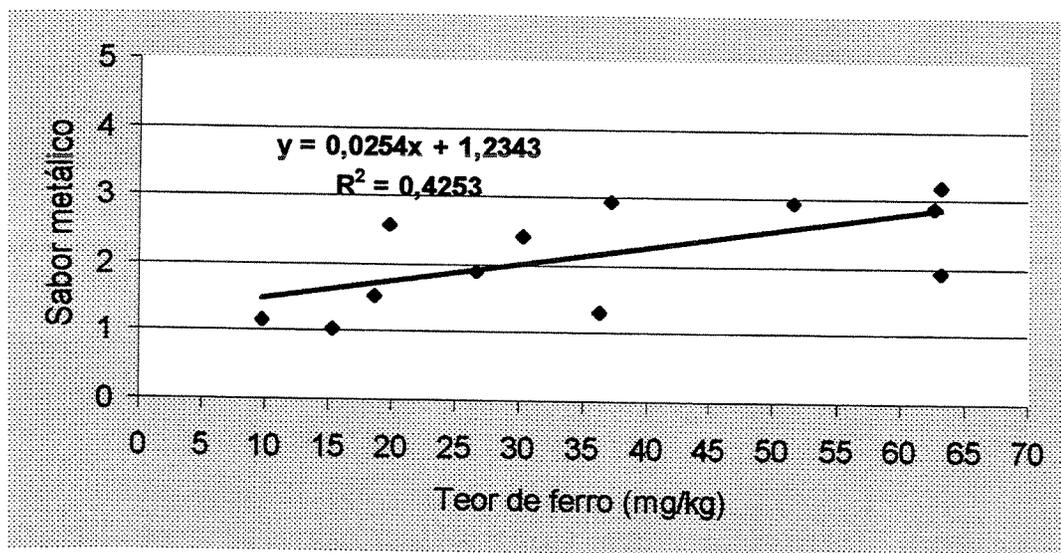


Figura 4.32. Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,9150$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,8198$ (b) para a Lata 2 estocada a 35°C .

(a)



(b)

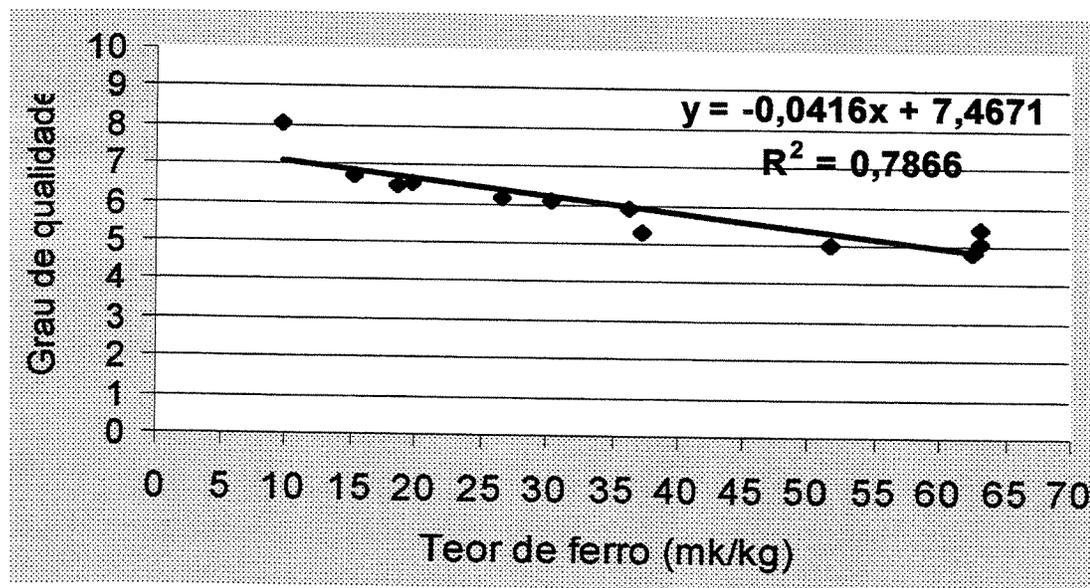
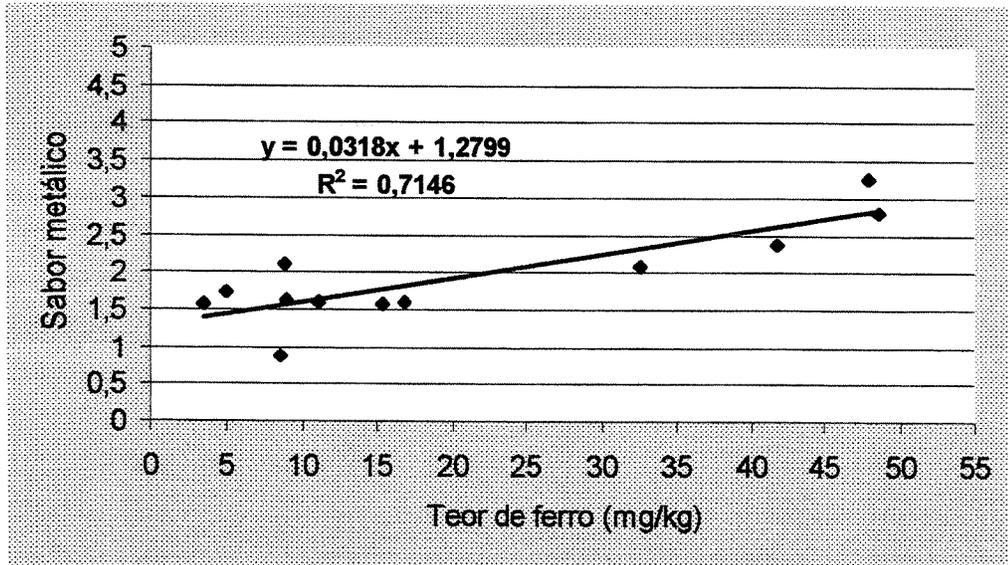


Figura 4.33. Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,6522$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,8869$ (b) para a Lata 3 estocada a 35°C.

(a)



(b)

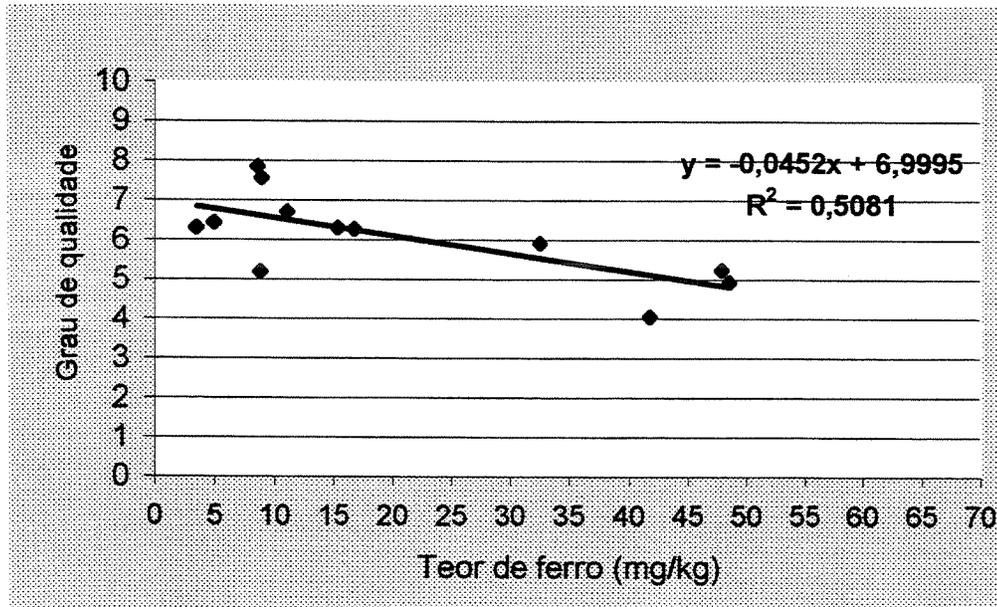


Figura 4.34. Correlações obtidas entre o teor de ferro e a intensidade de sabor metálico, $r = 0,8453$ (a), e o grau de qualidade, $r = 0,7128$ (b) para a Lata 4 estocada a 35°C .

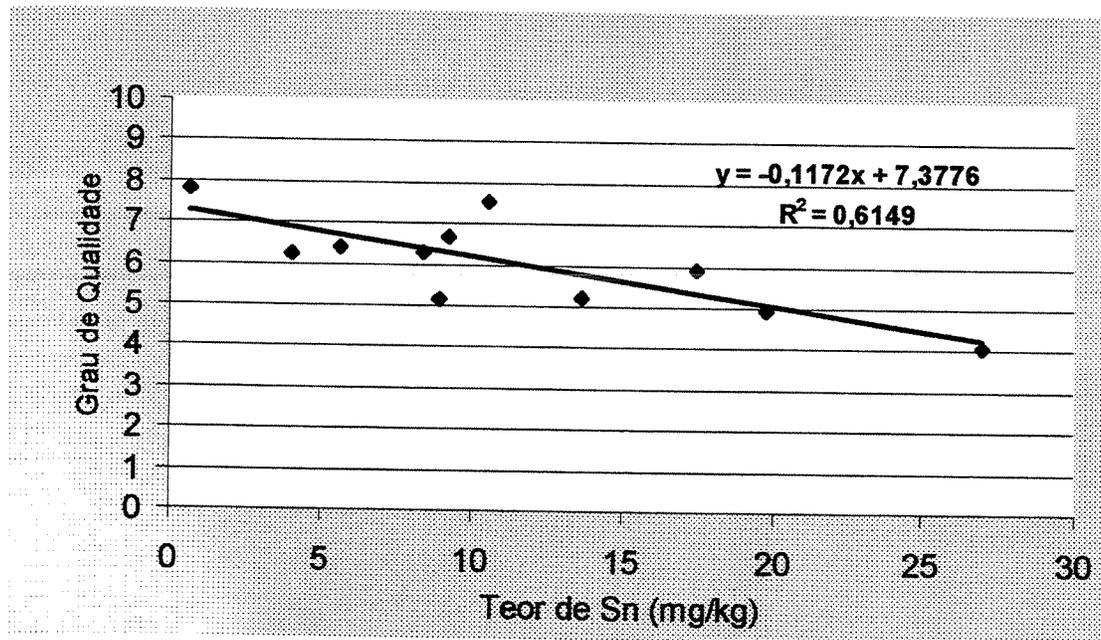


Figura 4.35. Correlação obtida entre o teor de estanho o grau de qualidade ($r = 0,7842$) para a Lata 4 estocada a 35°C.

O baixo teor de ferro associado ao término da vida útil do palmito pupunha acondicionado na Lata 2 deve-se ao fato desta lata ter apresentado um problema mais crítico, o de transferência de sabor estranho ao produto, de modo que a migração de ferro não foi o fator determinante da perda de qualidade, mas certamente contribuiu para tal. Este tipo de problema ocorre com alguma frequência na indústria, não existindo um teste que evidencie o problema antes do uso. O fato é que os vernizes utilizados em embalagens são de formulação complexa, contendo inúmeros compostos químicos, todos aprovados para contato com alimentos, de difícil identificação, principalmente depois do verniz aplicado nos materiais e mais ainda depois de a embalagem ter sido submetida ao tratamento térmico. Do ponto de vista sensorial não é possível estabelecer limites de aceitação de uma lata quanto à transferência de sabores estranhos sem envolver o processamento do produto de interesse e estocagem por um período mínimo, pois todos os vernizes utilizados em latas para alimentos termoprocessados tendem a transferir algum sabor à água, que seria um meio próprio à execução de testes para controle de qualidade visando a aceitação ou rejeição de determinado lote de latas (FARIA *et al*, 1990). Por outro lado, técnicas

instrumentais, na maioria das vezes envolvendo equipamentos de alto custo, também não são de fácil utilização, pois faltam correlações entre os níveis de solventes residuais no verniz e a alteração sensorial que causam, mesmo porque na maioria das vezes há uma sinergia entre diferentes resíduos presentes em quantidade mínimas. A experiência tem mostrado também não haver correlação total entre testes de controle de qualidade que avaliam a cura dos vernizes com o potencial de transferência de sabor estranho, tal como ocorreu neste estudo.

As correlações entre os teores de ferro e o sabor metálico detectado sensorialmente pela equipe de julgadores não foram tão boas quanto as encontradas para o grau de qualidade, exceção feita às Latas 2 e 4. Aparentemente houve mais consenso entre os julgadores na avaliação do sabor metálico nestas amostras do que nas demais, resultando em menor dispersão dos resultados e conseqüentemente melhor correlação. É interessante notar que somente para a Lata 2 houve indicação de sabor metálico superior ao valor 5,0 da escala, quando a concentração de ferro situava-se entre 55 mg/kg e 60 mg/kg, enquanto para as outras embalagens teores de ferro bem superiores a este não resultaram em altos valores e sabor metálico na escala. É provável que a existência do sabor estranho tenha tido o efeito de fazer com que os provadores analisassem mais criteriosamente o palmito pupunha proveniente desta embalagem com a intenção de descrever melhor a sensação percebida. De modo geral, os baixos valores identificados na escala de avaliação do sabor metálico sugerem que o *threshold* de reconhecimento do sabor metálico devido à presença de ferro no palmito pupunha está associado a altos teores deste metal.

Para a estocagem a temperatura ambiente, as correlações encontradas entre os teores de ferro e os atributos de sabor metálico e grau de qualidade foram muito ruins, com os coeficientes de correlação variando de 0,0118 a 0,4656, o que muito provavelmente está associado ao fato de o processo corrosivo, de modo geral, ser mais lento, com cinética variável de acordo com a temperatura, no geral com menor velocidade de incorporação de ferro ao produto. Assim sendo, os teores de ferro mantiveram-se em níveis que não causaram a inaceitabilidade do produto durante o período estudado.

Considerando os resultados obtidos na estocagem a 35°C, pode-se afirmar que, de modo geral, os teores de ferro associados ao comprometimento da qualidade do palmito pupunha enlatado variam de 40 mg/kg a 80 mg/kg.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e teor de ferro

Buscando correlacionar a especificação das latas com o desempenho observado na estocagem e com as medidas de EIS, verifica-se que há concordância entre os resultados. Os processos corrosivos e conseqüente migração de ferro foram previstos pela EIS, que indicou, em geral, desempenho na seguinte ordem entre as embalagens estudadas: Lata 4 > Lata3 > Lata 2 > Lata 1. Entretanto, deve-se considerar a complexidade envolvida na aplicação desta técnica extremamente sensível, na avaliação de embalagens constituídas por materiais heterogêneos, de estrutura também complexa e de qualidade variável. Um problema crítico a ser resolvido diz respeito à variabilidade natural das características superficiais do material metálico, inerente ao processo de fabricação das latas que envolve procedimentos mecânicos severos, que trazem como resultados grande variação em relação à porosidade e defeitos superficiais no revestimentos metálico e no envernizamento. Isto pode ser minimizado por um grande número de medidas de impedância, o que poderá ser mais viável na prática com o desenvolvimento de equipamentos ou técnicas que permitam a obtenção de espectros completos em um tempo mínimo de ensaio, o que atualmente ainda não é possível.

Grau de corrosão, revestimento de estanho e teor de ferro

Verificou-se que há um aumento do o grau de corrosão do corpo das latas durante a estocagem, porém não tão acentuado quanto o teor de ferro dissolvido. Isto se deve ao fato do processo corrosivo nas latas com mesmo sistema de envernizamento (Latas 1, 2 e 3) ser do tipo localizado, de modo que a corrosão continua a ocorrer nas áreas iniciais de contato metal-eletrólito, ou seja, de porosidade e riscos do verniz, não ocorrendo aumento de área corroída visualmente perceptível, ao contrário do que ocorre em processos de corrosão generalizada. Como esperado, há correlação entre o grau de corrosão e o revestimento nominal de estanho nominal das folhas metálicas, tendo sido verificado maiores graus de corrosão para o corpo das Latas 1 e 2 do que para a Lata 3 nas duas temperaturas de estocagem. A Lata 4 apresentou os menores graus de corrosão durante a estocagem devido ao tipo de verniz aplicado, que definiu um processo de corrosão diferenciado, mais generalizado, além de o verniz pigmentado mascarar a corrosão.

Vida útil e revestimento de estanho

Entre as latas com mesmo sistema de envernizamento, verificou-se que a Lata 1, de menor revestimento nominal de estanho, apresentou desempenho quanto à qualidade sensorial do produto superior às demais, seguida da Lata 3. Entretanto, deve-se considerar que a vida útil do palmito pupunha enlatado foi definida com base na avaliação sensorial do produto e que os valores encontrados na determinação das camadas reais do revestimento de estanho indicam que a Lata 1 apresentava valores superiores aos normalmente encontrados e especificados para folhas-de-flandres $2,8 \text{ g/m}^2$, enquanto a Lata 3 apresentou valores inferiores para sua classificação nominal de $8,4 \text{ g/m}^2$, não podendo ser esquecida a questão da influência da camada seca de verniz, a qual apresentou variação superior à desejada para a realização e atendimento dos objetivos do estudo. Dessa forma é possível concluir que, apesar dos processos corrosivos estarem diretamente relacionados ao grau de resistência à corrosão do material metálico, dentro da variação de especificação das latas estudadas, os processos corrosivos nos corpos das latas não foram decisivos quanto à definição do grau de qualidade do produto estocado a 35°C , embora estivessem no limite de aceitação para a tampa e região de soldagem, e que o sabor metálico torna o produto inaceitável a partir de intensidades altas. Para a temperatura ambiente, a evolução do aspecto das latas até os 660 dias estudados leva a concluir que este seria o parâmetro de limitação da vida útil do produto e não sua qualidade sensorial.

***Threshold* do sabor metálico e vida útil**

A faixa de variação dos teores de ferro associada ao término da vida útil das diferentes embalagens nas duas temperaturas de estocagem foi de 40 mg/kg a 80 mg/kg , enquanto a equipe de julgadores selecionada para os testes de determinação do *threshold* definiu uma faixa de 37 mg/kg a 73 mg/kg de ferro no palmito pupunha para reconhecer e definir o sabor metálico. Pode-se concluir que há uma correlação muito boa entre os valores encontrados. Para fins de estudos visando a avaliação do desempenho de novas especificações de latas, com variações na folha metálica e no envernizamento, frente ao acondicionamento de palmito pupunha, será possível tornar os estudos menos custosos, monitorando as reações de interação lata-alimento por meio da determinação de ferro dissolvido e estabelecendo-se como critério de aceitabilidade o teor de ferro.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para próximos trabalhos

Os principais objetivos deste trabalho foram alcançados. As principais conclusões podem ser assim resumidas:

- Quanto à qualidade sensorial, a diminuição do revestimento de estanho em latas envernizadas não influenciou a vida-de-prateleira do palmito pupunha enlatado. A Lata 1, de menor revestimento nominal de estanho apresentou desempenho quanto à qualidade sensorial do produto superior às Latas 3 e 4, de maior revestimento nominal de estanho.
- Pequenas diferenças entre o desempenho das embalagens, observadas na variação do grau de corrosão e no teor de ferro ao final do estudo, foram identificadas por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, a qual se revelou como uma técnica complexa, mas com potencial de uso na previsão do desempenho das embalagens e possíveis mecanismos de corrosão. Isto sugere a necessidade de maior aprofundamento teórico para melhor interpretação dos resultados, além da necessidade de levantamento de um grande número de espectros que possam representar a variabilidade na qualidade individual das latas observada na prática;

- Além do revestimento de estanho, são fatores decisivos na definição dos mecanismos e velocidades dos processos decorrentes da interação lata-produto, o tipo, a massa da camada e a qualidade do verniz aplicado;

- O *threshold* para o sabor metálico no palmito pupunha foi definido na faixa de 37 mg/kg a 73 mg/kg em ferro, concordando com os teores de 40 a 80 mg/kg associados aos limites de grau de qualidade que definem a aceitabilidade sensorial do produto durante a estocagem;

- Os limites para os teores de ferro no palmito pupunha definidos neste estudo poderão ser utilizados em conjunto com o aspecto interno das latas quanto ao grau de corrosão, como critério de definição do prazo de validade do produto quando da introdução de novas especificações de latas (revestimento de estanho/verniz), tornando os estudos de vida-de-prateleira mais simples e menos custosos.

- A falta de correlação entre os parâmetros avaliados na estocagem à temperatura ambiente sugere que a extrapolação de dados obtidos sob condições controladas para condições reais de estocagem, deve ser cuidadosa uma vez que os parâmetros que limitam a vida útil tendem a ser diferentes em cada uma das condições.

Para melhor compreensão dos processos corrosivos e das informações obtidas por meio da EIS, sugere-se futuramente um estudo mais detalhado buscando relacionar os parâmetros obtidos a partir desta técnica para uma variação maior de especificação de material metálico/verniz, com os teores de ferro que se dissolvem durante a estocagem de meios modelos, tais como soluções de ácido cítrico e ácido acético adicionados de cloreto de sódio, além do tampão fosfato que tem sido utilizado.

Referências bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM E-679 Standard Practice for Determination of odor and taste thresholds by a forced-choice ascending concentration Series Method of Limits*. ASTM, Philadelphia, PA, 5pp. 1979, revised 1991.

_____. *Sensory Testing Methods*. ASTM, Philadelphia, 115p. ASTM Manual Series, MNL 26ed., 1996.

ANJOS, V.D.A.; FARIA, E.V.; SEGANTINI, E.; VENEGA, M.A. & MONTEIRO, C.J. Avaliação de um sistema alternativo de envernizamento para latas de derivados de tomate. In: Congresso Brasileiro de Corrosão, 18, 1995, Rio de Janeiro. *Livro de Resumos...*, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1995. p.24.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO (ABIA). *Compêndio ABIA: Aditivos para alimentos*. São Paulo, 1978. P.IV-6.

APPLICATION NOTE AC-1: *Basics of AC impedance measurements*. EG&G. Princeton Applied Research, 1989. 13p.

APPLICATION NOTE AC-2: *Evaluation of organic coating by electrochemical impedance measurements*. EG&G Princeton Applied Research. s.d. 11p.

APPLICATION NOTE AC-3: *Electrochemical impedance measurements: instrumentation and techniques*. EG&G. Princeton Applied Research. s.d., 15p.

- BALDINI, M. *et al.* Indagini sulla cessione de ferro, stagno e piombo da contenitori in banda stagnata in alimenti conservati. *La Revista della Società Italiana di Scienza dell'Alimentazione*, v. 12, n.21, p.119-122, 1983.
- BINGHAM, A. F.; BIRTH, G.G.; GRAAF, C.; BEHAN, J.M.; PERRING, K.D. Sensory studies with sucrose – maltol mixtures. *Chemical Senses*, v.15, v.4, p. 447-456, 1990.
- BOGGESS Jr., T.S. Quality and storage characteristics of canned peaches as influenced by the type of container enamel. *Research Report Georg. Agricult. Experiment Station*, v.1, p.1-5,1974.
- BREWER, M. S. and VEGA J. D. Detectable odor thresholds of selected lipid oxidation compopunds in a meat model system. *Journal of Food Science*, v.60, n. 3, p.592-595, 1995.
- BUTTERY, R. G. and LING, L. C. 2-Ethyl-3,5-Dimethylpyrazine and 2-Ethyl-3,6-Dimethylpyrazine: Odor Thresholds in water solution. *Lebensm. –Wiss. U.-Technol.*, v. 30, p. 109-110, 1997.
- CANNABRAVA FILHO, P. Palmito: ameaça pela extração irregular, *Ecologia & Desenvolvimento*, v.7, n.67, p. 40-43, Dezembro 1997 / Janeiro 1998.
- CARVALHO, C.R.L.; MANTOVANI, D.M.B.; CARVALHO. P.R.N.; MORAES, R.M. *Análises Químicas de Alimentos*. Campinas: ITAL, 1990. p.7-8.
- CARRASCO,A., SIEBERT, K. J. Human visual perception of haze and relationships with instrumental measurements of turbidity. Thresholds, magnitude estimation and sensory descrtiptive analysis of haze in model systems. *Food Quality and Preference*, v.10, p.421-436,1999.
- CATALÁ, R.; CABAÑES, J.M.; BASTIDAS, J.M. Técnicas de impedância para la evaluacion de envases metálicos barnizados. *Trabalho apresentado no Congresso Mundial I + D Packaging*, Sevilla, 26-29 de Janeiro de 1992. 12p.
- CICHON, Z. & KOLEK, Z. Effects of tin and iron contamination of canned fruit products. I.Dynamics of metal migration and changes in product sensory and physicochemical characteristics. *Przemysl-Spozywczy*, v. 45, n.8, p.195-199, 1991.
- COSTELL, E.; PASTOR, M.V.; IZQUIERDOL, L.; DURÁN, L. Comparison of simplified methods for evaluation of sensory *thresholds* of added substances. *Journal of Sensory Studies*, v.9, n.4, p.365-382, 1994.

- CROSS, H.L.; KEARSLEY, M.W. Carbohydrate/iron interactions. Effects of carbohydrate on iron recognition taste threshold values. *Lebensmittel Wissenschaft und Technology*, v.17, n.1, p. 11-15, 1981.
- DANTAS, S.T. *et al.* Comparison of the performance of welded cans for hearts of palm packaging. In: World Conference on Packaging, 8, 1993, São Paulo. *Proceedings...* São Paulo: IAPRI/CETEA, 1993. p.482-503.
- DIVISÃO NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (DINAL). Portaria nº 16. *D.O.U.*, 13 de março de 1990. Brasília, 1990.
- FAO/WHO. *Codex Alimentarius Methods of Analysis for Processed Fruits and Vegetables*, CAC/RM 36/39-1970.
- FARIA, E.V. Corrosão dos materiais metálicos utilizados em embalagens para alimentos. In: *Interação De Embalagens Metálicas Com Produtos Alimentícios*. Campinas, ITAL/CETEA, 1989. Cap. 2, p 23-26, 1989.
- _____*et al.* *Controle de Qualidade de Embalagens Metálicas*. Campinas: ITAL/CETEA, 1990. 228 p.
- _____, SOLER, R.M. ; MORI,E.E.M. Metodologia para seleção de vernizes aplicáveis à embalagem de folha não revestida para produtos desidratados. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.21, n.1, p.145-154, 1991.
- FERREIRA, V.L P. *et al.* Comparação físico-química-organoléptica do palmito enlatado de três espécies de palmeiras. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 6, n.2, p.341-349, 1975.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). *Bacteriological Analytical Manual*. 6th Ed. Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Arlington, VA, USA, 1984.
- GABRIELLI, C. Use and application of electrochemical impedance techniques. *Technical Report*. Schlumberger Technologies – Instruments Division, 1990. 78p.
- GÖHR, H.; RÖSELER, B.; SCHILLER,C.A. Impedance of surface layers with conductance gradients. *Paper presented at The Third International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*. Belgium, Ysermonde Niwuwport, May 7th to 12th, 1995. 9p.

- GREGER, J.L. & BAIER, M. Tin and iron content of canned and bottled foods. *Journal of Food Science*, v. 46, p. 1751-1765, 1981.
- HOFFMANN, R.; VIEIRA, S. *Análise de regressão: uma introdução à econometria*. São Paulo, Hucited, 1977. 2ª Edição.
- HOLLAENDER, J. & SEDLMAYR, M. Wechselwirkungen zwischen WeibBlechverpackung und Füllgut - Mindesthaltbarkeit und dosenqualität (Interactions between food and tinplate cans - shelf life and can quality). *ZFL*, v. 40, n.108, p.606-614, 1989.
- _____. Influence of steel roughness on internal and external corrosion of tinplate cans. *Packaging Technology and Science*, v.2, p.147-154, 1989.
- _____; LUDWIG, E.; HILLEBRAND, S. Assessing protective layers on metal packaging material by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In: International Tinplate Conference, 5, 1992, London. *Proceedings...* Middlesex: International Tin Research Institute, 1992. p.300-315.
- _____. Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *Food Additives and Contaminants*, v.14, n.6-7, p.617-626, 1997.
- _____. BRANDSCH, R. Application of impedance methods for corrosion protecting properties of coated substrates in metal packaging. In: Congresso Brasileiro de Corrosão-CONBRASCORR & International Meeting on Corrosion Science and Control Technologies – IMCORR, 18, 1995, Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro, RJ: Associação Brasileira de Corrosão, 1995. V.2. p.1357-1373.
- _____. Impedance test routines for beverage cans. Paper presental at IV International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Rio de Janeiro, August 4th – 7th, 1998.
- HORWITZ, W. (Ed.) *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. AOAC, Washington, DC, 12th Ed., 1975.
- ICHIBA, M.; IWASA, H.; WATANABE, T. A study of lacquered can materials by electrochemical impedance spectroscopy. In: International Tinplate Conference, 5. *Proceedings...* London, 1992. Paper n° 24.
- IMO – INDUSTRIES INC. BAIRD ANALYTICAL INSTRUMENTS DIVISION. *ICP 2000 Spectrometer User's Guide*. Bedford, Massachusetts, Dec. 1990.

- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. Vol. 1. Métodos Químicos para Análise de Alimentos. 1985. 371 p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION-ISO. Sensory analysis - Methodology - Method of investigating sensitivity of taste. *Draft International Standard ISO/DIS 3972*. Switzerland: ISO, 1990, 10p.
- JUNGES, P.; BILLEN, L.; GUYON, M.L.; SEURIN, P. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'étude du fer-blanc verni. In: *Bulletin du LEDEPP/CRFP*. Florange, Groupe Usinor Sacilor, 1992. p.45-57.
- KENDING, M.W.; MANSFELD, F.; TSAI, S. *Corrosion Science*, 23, 317-329, 1983.
- LABUZA, T.P. *Shelf-life dating of foods*. Connecticut: Food & Nutrition Press Inc. 1982. p.249.
- LAWLESS, H.; TORRES, V.; FIGUEROA, E. Sensory evaluation of hearts of palm. *Journal of Food Science*, v. 58, n.1, p.134-137, 1993.
- LUNDAHL, D.S.; LUKES, B.K.; MCDANIEL, M.R.; HENDERSON, L.A. A semi-ascending paired difference method for determining sensory threshold os added substances to background media. *Journal of Sensory Studies*, v.1, p.291-307, 1986.
- MADI, L.F.C. *et al.* Estudo da vida -de-prateleira do suco concentrado e pasteurizado de abacaxi. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 53, p. 109-127, 1977.
- _____. *et al.* Influência de diferentes materiais de embalagem na qualidade do palmito industrializado (*Euterpe edulis*). *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 57, p.69-91, 1978.
- MANABE, M. K., MATOBA, T. and HASEGAWA, K. Sensory changes in umami taste of inosine 5'-Monophosphate solution after heating. *Journal of Food Science*, v. 56, n. 5, p.1429-1432, 1991.
- MANNHEIM, C. & PASSY, N. Internal corrosion and shelf-life of food cans and methods os evaluation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 17, n.4, p.371-407, 1982.
- MANSFELD, F. Don't be afraid of electrochemical techniques – but use them with care! *Corrosion (NACE)*, v.44, n.12, p.856-868, 1988.

- MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O.R.; NOGUEIRA, T.M.C.; ROSAS, O. Applicability of electrochemical impedance technique in metallic sheets quality control for food industry EBRATS 87. *Anais...* São Paulo. 1987. p.285-298.
- MARSAL, P. Adaptation des fers-blancs aux produits a conserver. *Bulletin CRFB*, Thionville, 1976. p.28-38.
- MEILGAARD, M. C. Individual differences in sensory threshold for aroma chemicals added to beer. *Food Quality and Preference*, v.4, p.153-167, 1993.
- _____; CIVILLE, G.V.; CARR, B.T. *Sensory Evaluation Techniques*. 2nd ed.. CBC Press Inc., Florida. 1991. 354 p.
- MONTANARI, A.; PEZZANI, A.; CASSARÁ, A.; MILANESE, G.; BARBIERI, G. The impedance method for the assesment of the shelf life of metal packs. Parma: Stazione Sperimentale per L'Industria delle Conserve Alimentari, s.d., 35p.
- _____; MILANESE, G.; CASSARÁ, A. Applicazione delle misure d'impedenza nello studio di problemi relativi all'embalggio metallico. Prima Parte. *Industria Conserve*, v.6, p.105-118, 1987.
- MORI, E.E.M.; FERREIRA, V.L.P.; PASCHOALINO, J.E.; YOTSUYANAGI, K.; Influência de diferentes acidulantes nas características do palmito enlatado. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.23, n.3. p.341-359, 1986.
- _____. *et al.* Seleção dos parâmetros que definem a qualidade sensorial do palmito em conserva. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.19, n.1, p 77-100,1989.
- NASCIMENTO, G.G.; SANTOS, J.L.C.; MARGARIT, I.C.P.; MATTOS, O. R. Folha-de-flandres envernizada: resistência à corrosão em função das condições de envernizamento. In: Congresso Brasileiro de Corrosão - CONBRASCORR & International Meeting on Corrosion Science and Control Technologies – IMCORR, 18, 1995, Rio de Janeiro, *Anais...* Rio de Janeiro, RJ: Associação Brasileira de Corrosão, 1995. v.1, p.528-536.
- PASCHOALINO, J.E.; BERNHARDT, L.W.; BOVI, M.L.A.; BERBARI, S.H.G.; FERREIRA, V.L.P. *Industrialização do Palmito Pupunha*. Campinas: ITAL/FRUTHOTEC, 1997. 46p.

- POPOVA, S.N.; POPOV, B.N.; COHITE, R.E.; DRAZIC, D. Determination of corrosion properties of lacquered tinplate in citrate solutions by DC and AC electrochemical methods. *Corrosion* (NACE), v.46, n.12, p.1007-1014, 1990.
- PORRETTA, S. and MINUTI E. Acetaldehyde in Pet-Packaged commercial, mineral waters and soft drinks: determination of its content and evaluation of its taste threshold. *Industria Conserve*, v.70, p.266-274, 1995.
- PUPUNHA é opção para o cultivo de palmito. *Correio Popular*, Campinas. Edição de 10/10/99, p.6.
- STEPHEN TAIT, W.; MAIER, M.A. Predicting results from static storage tests on internally coated metal containers using electrochemical impedance spectroscopy data. *Journal of Coating Technology*, v.62, n.781, p. 41-44, 1990.
- STEVENS, J. C., CAIN, W.S.&BURKE, R.J. Variability of odor thresholds. *Chemical Senses*, v.13, p.643-53,1988.
- TANIMURA, S. Relationship between better taste sensitivity and consumption of better substances. *Journal of Sensory Studies*, v.8, p. 31-41, 1993.
- TERANISHI, R., BUTTERY, R.G., STERN, D. J. and TAKEOKA G. Use od odor thresholds in aroma research. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, v.24, p.1-5, 1991.
- VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D.F. *Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods*. 3 Ed. Washington: Americam Public Health Association, 1992, 1219 p.
- WILLIAMS, J.; JESSOP, K. Application of the AC impedance method for evaluation of tinplate / lacquer / food systems. In: International Tinplate Conference. 4. *Proceedings...*, London, 1988. p. 241-251.
- ZOHM, H. & LANGENBEIN, T. Eisen und Zinngehalt von Fruechten in Weissblechdosen aus Uebersee (Fe and Sn contents of canned fruits from overseas). *Gordian*, v. 86, n.10, p.188-190, 1986.

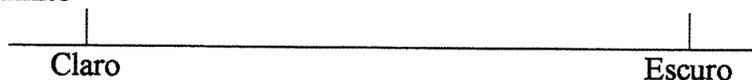
Anexos

Anexo I: Modelo de ficha utilizado na avaliação sensorial do palmito pupunha enlatado.

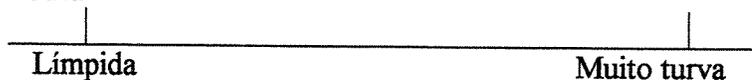
Análise sensorial de palmito pupunha em conserva

Nome: _____ Data: _____

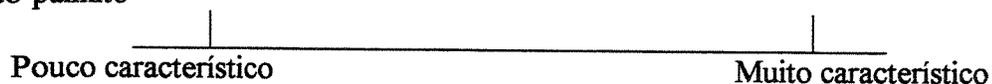
1. Cor creme do palmito



2. Aparência da salmoura



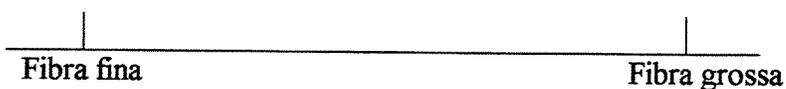
3. Odor do palmito



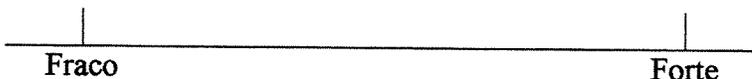
4. Maciez



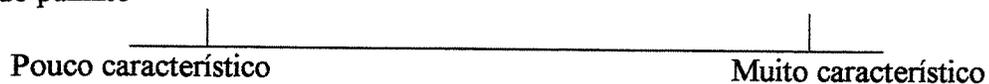
5. Fibrosidade



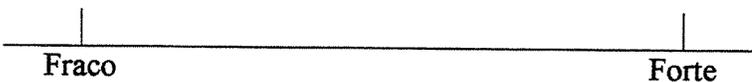
6. Sabor ácido



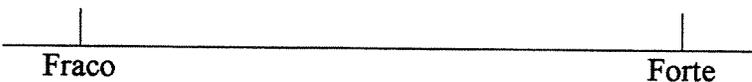
7. Sabor de palmito



8. Sabor metálico



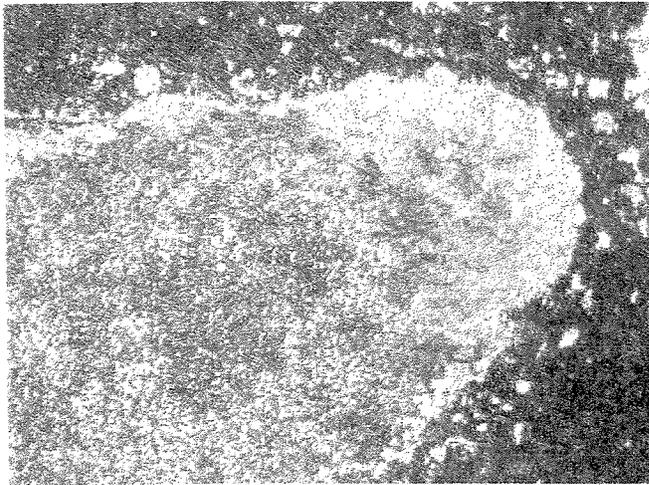
9. Sabor estranho



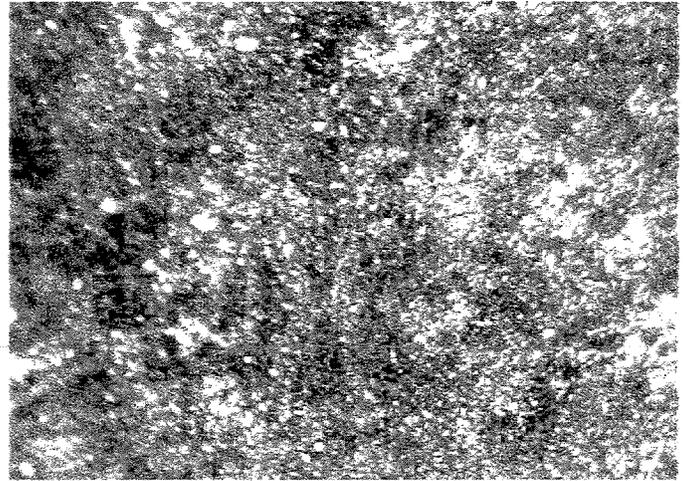
10. Grau de qualidade



Anexo II: Imagens representativas da condição superficial das áreas críticas das latas sob o filme de verniz ao final da estocagem.

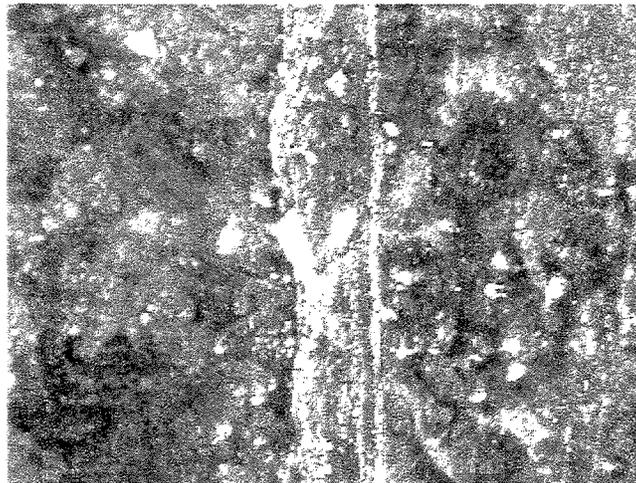


(a) aspecto de um risco



(b) corrosão generalizada

Lata 4: corpo após 660 dias de estocagem a temperatura ambiente (aumento de 120 X).



Lata 4: área de soldagem após 570 dias de estocagem a 35° C.



Lata 1



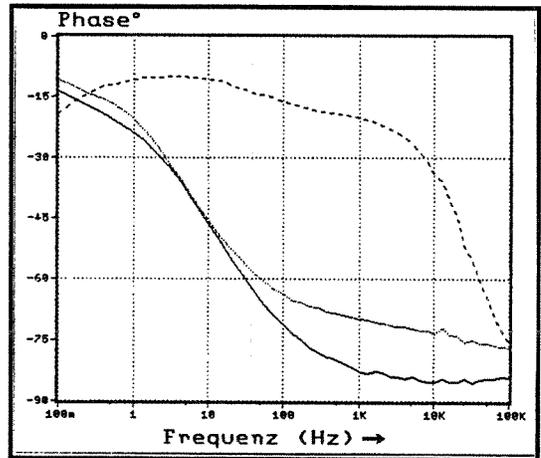
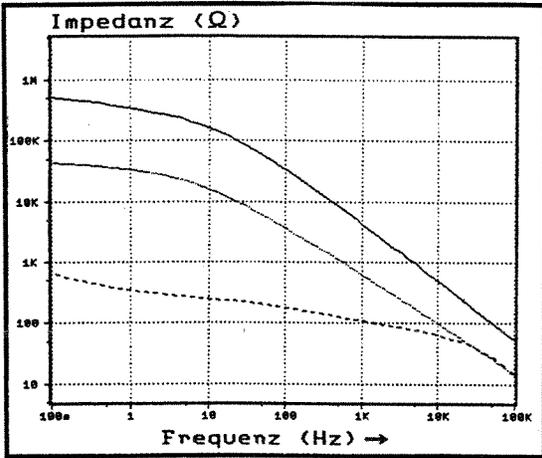
Lata 2



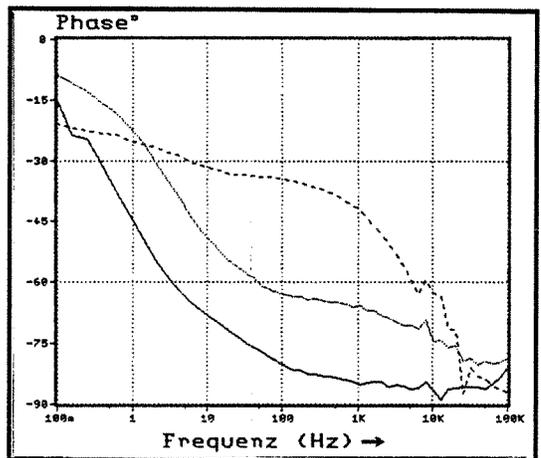
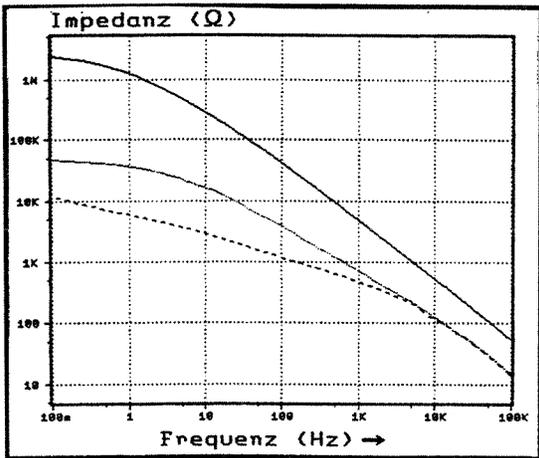
Lata 3

Áreas de soldagem após 570 dias de estocagem a 35° C (aumento de 120 X).

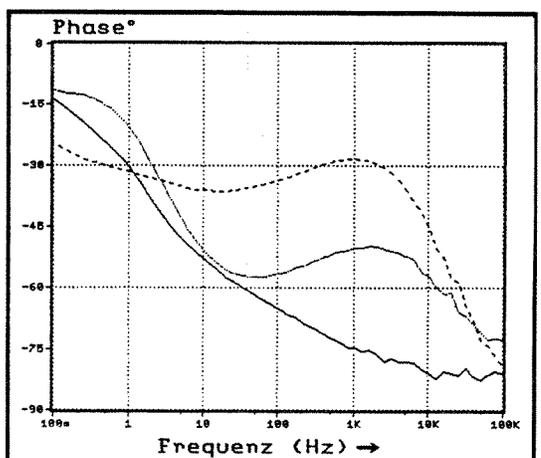
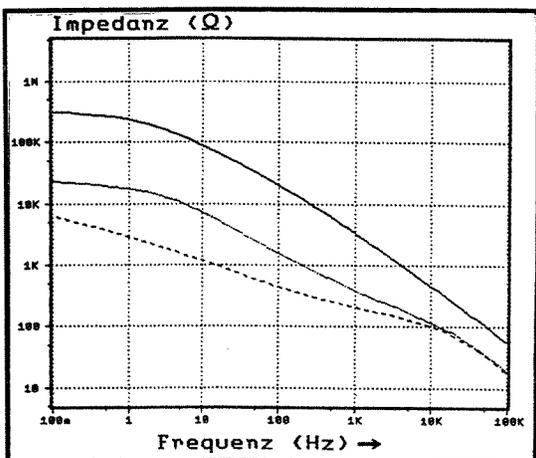
Anexo III: Espectros completos obtidos por meio da EIS para a região do fundo e da junção corpo-fundo e para as latas cheias antes e após tratamento catódico.



Lata 1

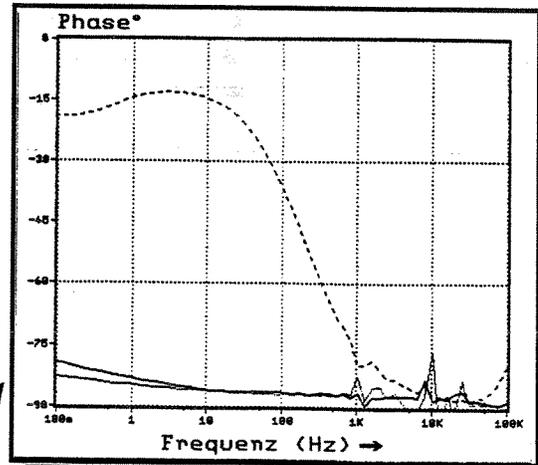
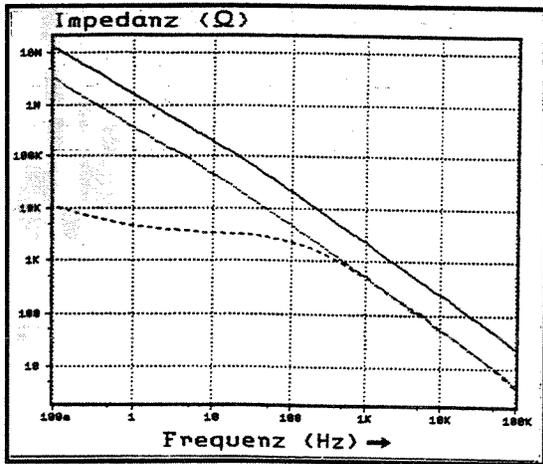


Lata 2



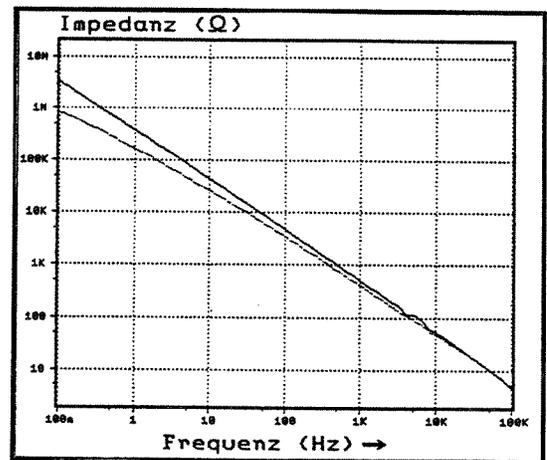
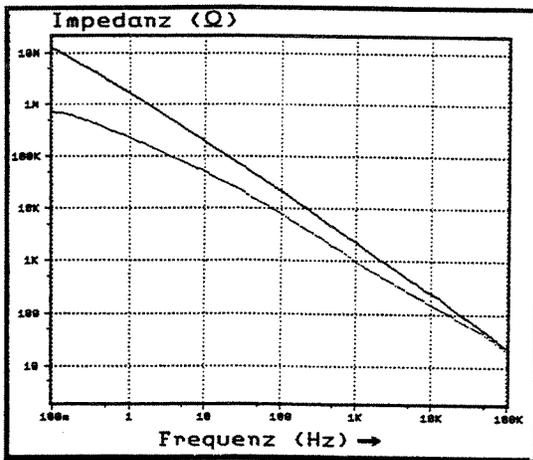
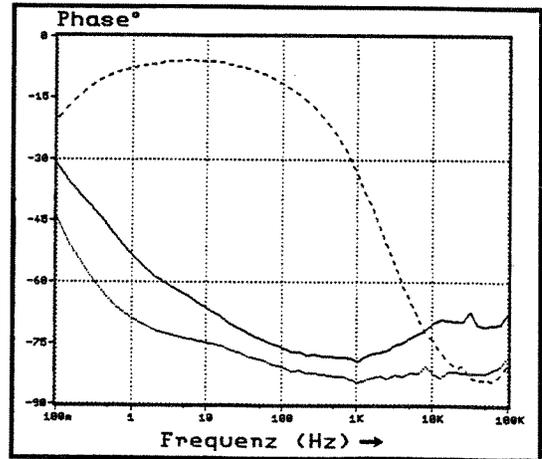
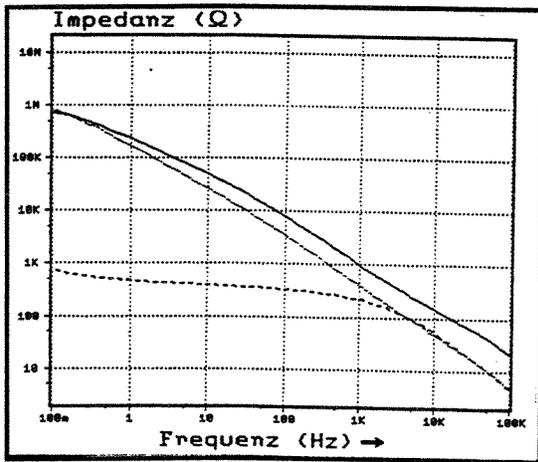
Lata 3

- Região do fundo
- Lata cheia antes do tratamento catódico
- - - Lata cheia após tratamento catódico



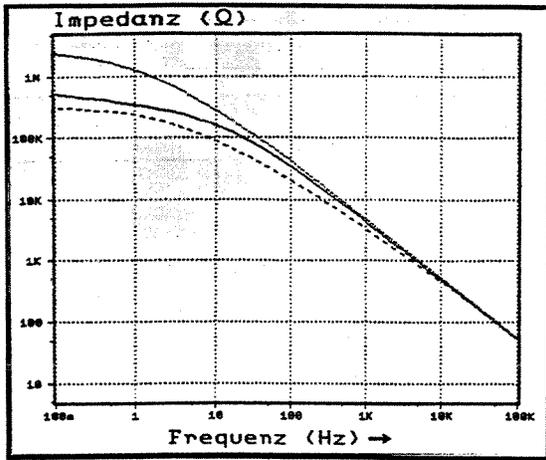
Lata 4

- Região do fundo
- Lata cheia antes do tratamento catódico
- - - Lata cheia após tratamento catódico

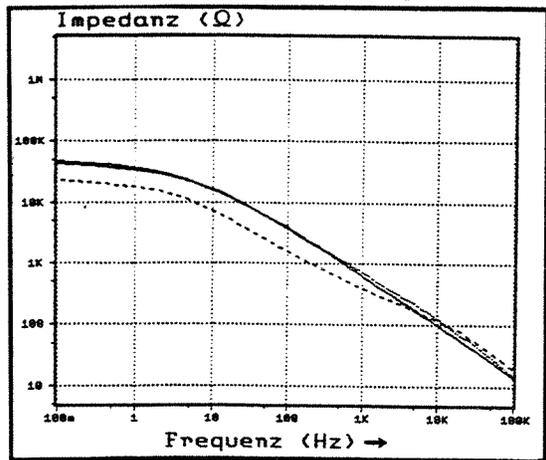
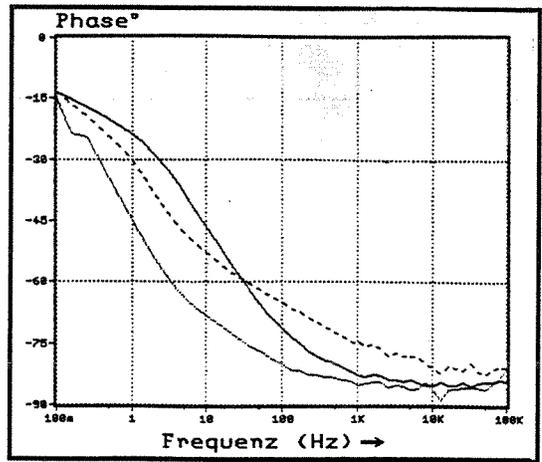


Lata 4: área do fundo e junção corpo-fundo antes do tratamento catódico

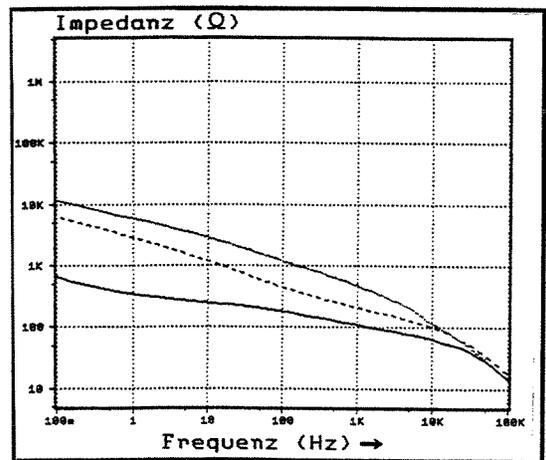
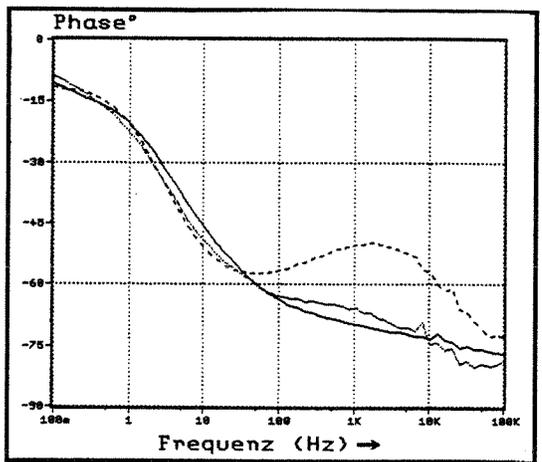
Lata 4 cheia antes do tratamento catódico



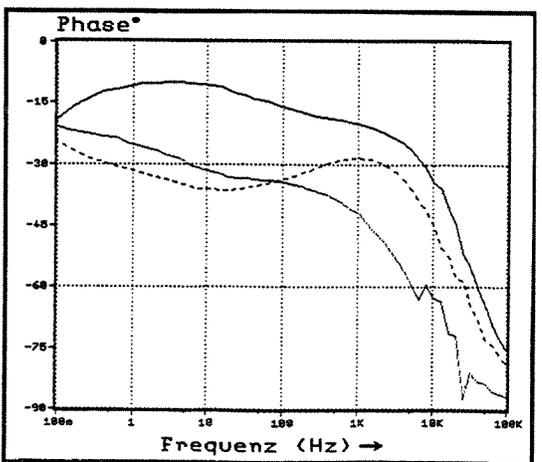
Área do fundo e junção corpo-fundo antes do tratamento catódico



Latas cheias antes do tratamento catódico

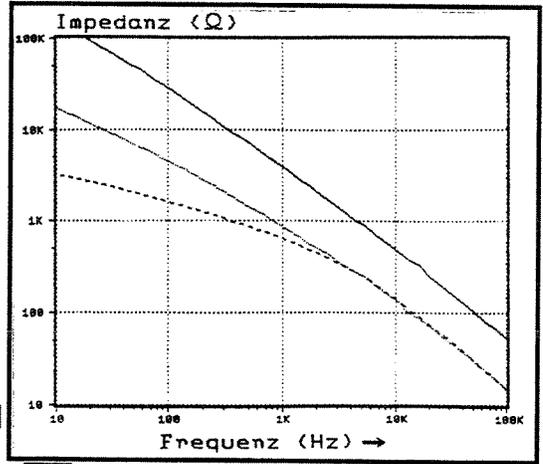
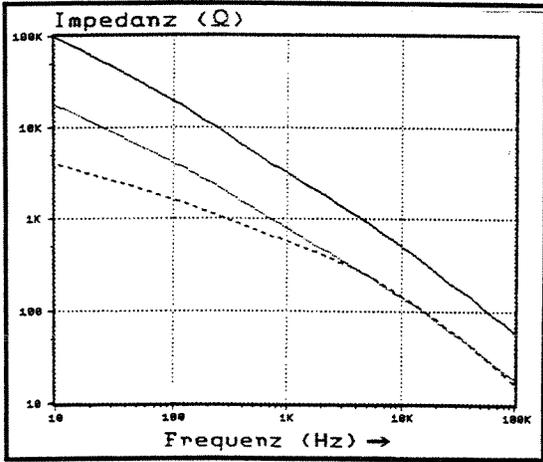


Latas cheias após tratamento catódico



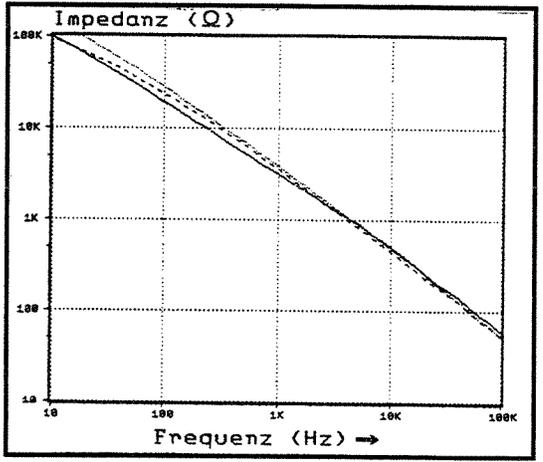
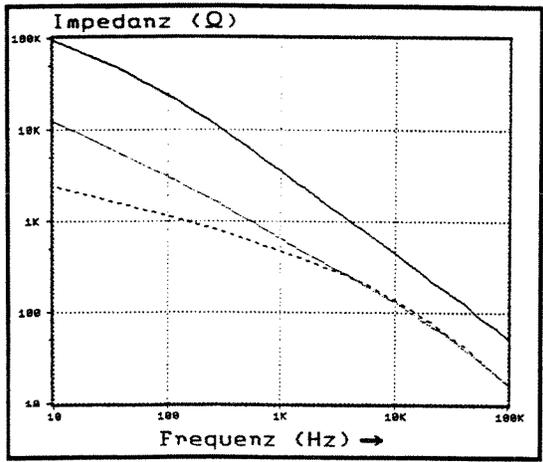
- Lata 1
- - - Lata 2
- · · Lata 3

Anexo IV: Espectros obtidos por meio de testes rápidos de EIS para a região do fundo e da junção corpo-fundo e para as latas cheias antes e após tratamento catódico.

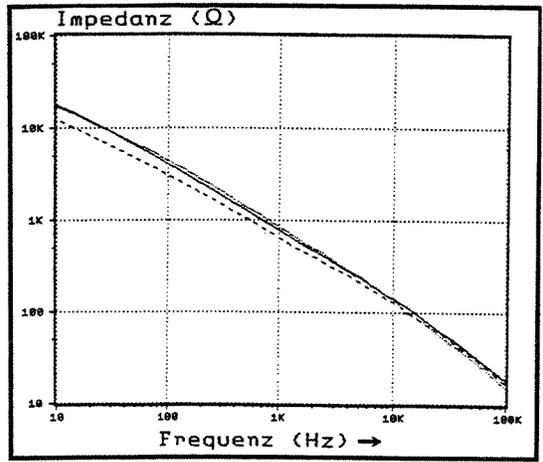


Lata 2

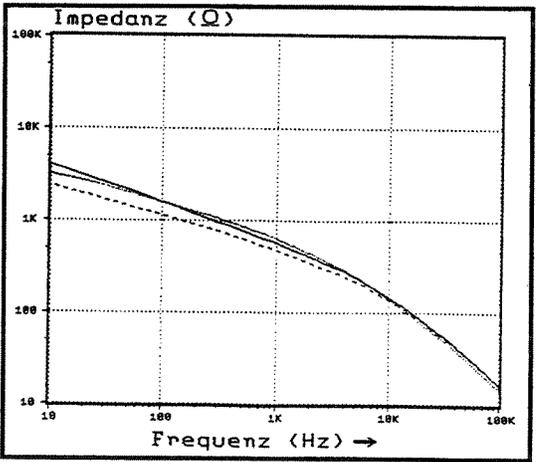
- Região do fundo
- Lata cheia antes do tratamento catódico
- - - Lata cheia após tratamento catódico



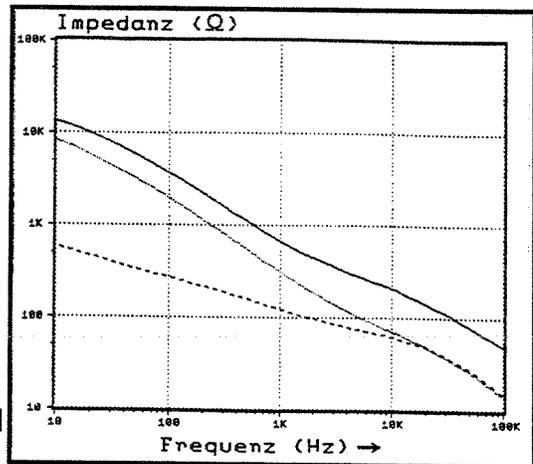
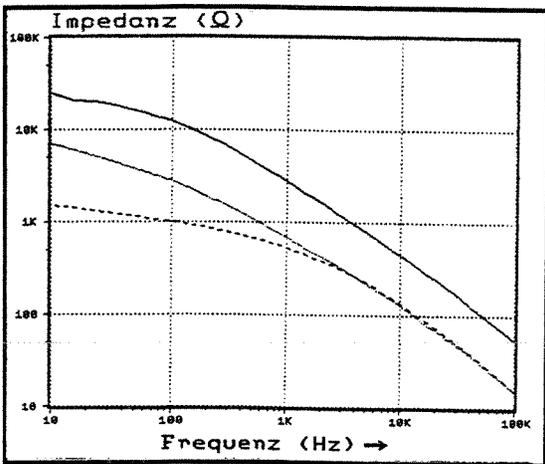
Lata 2: área do fundo e junção corpo-fundo antes do tratamento catódico



Lata 2 cheia antes do tratamento catódico

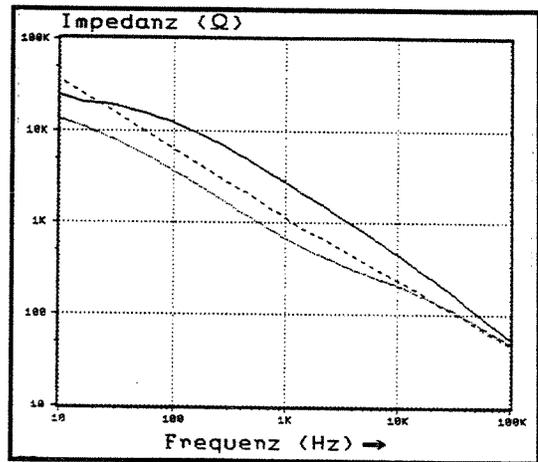
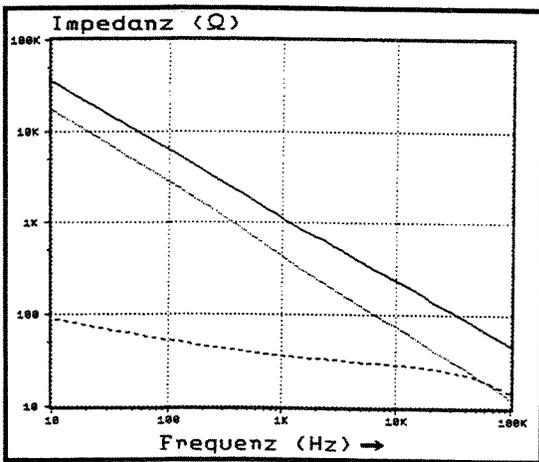


Lata 2 cheia após tratamento catódico

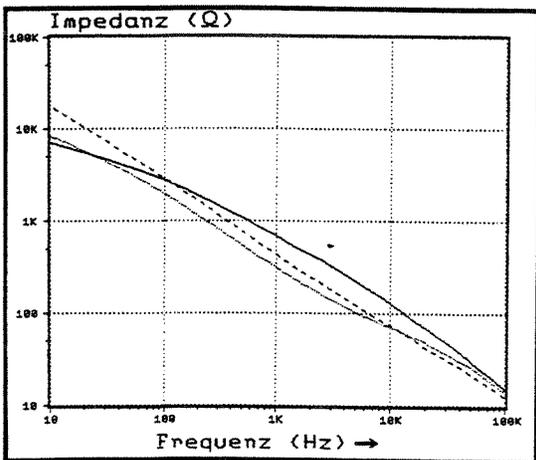


Lata 1

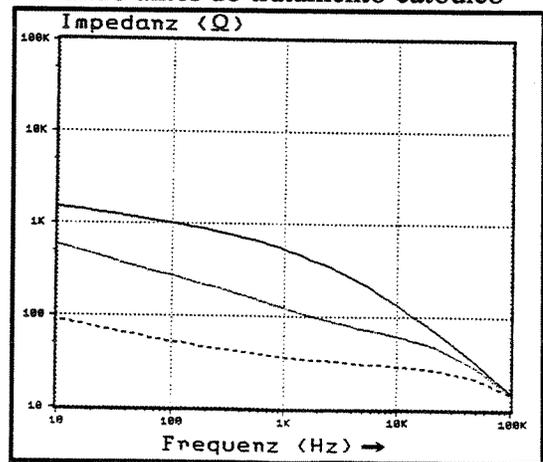
— Região do fundo
 - - - Lata cheia antes do tratamento catódico
 . . . Lata cheia após tratamento catódico



Lata 1: área do fundo e junção corpo-fundo antes do tratamento catódico

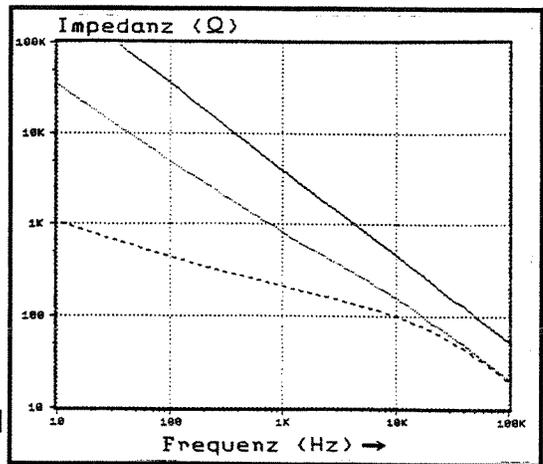
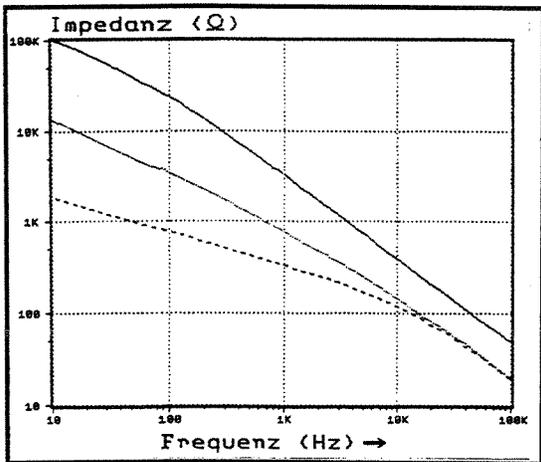


Lata 1 cheia antes do tratamento catódico



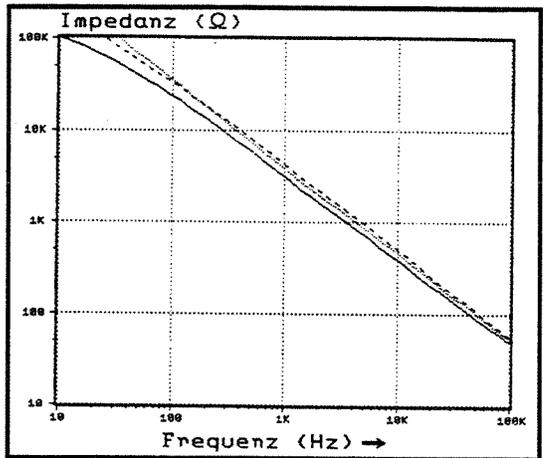
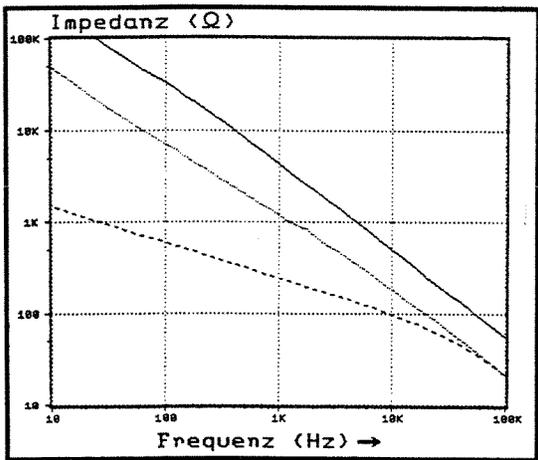
Lata 1 cheia após tratamento catódico

BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

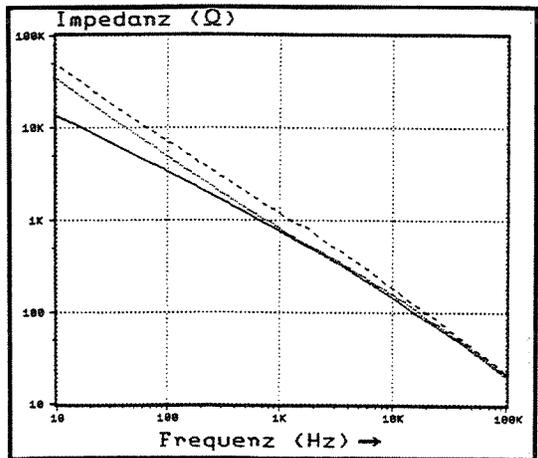


Lata 3

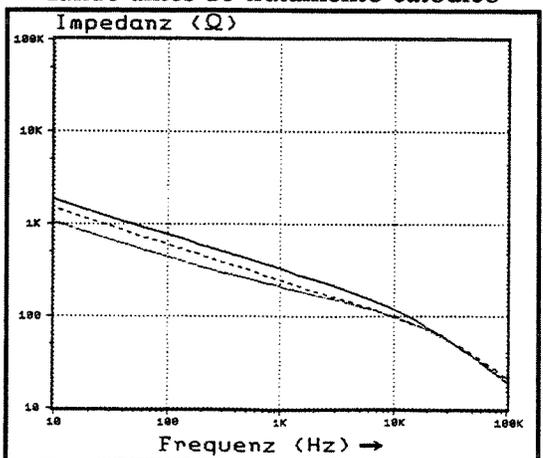
- Região do fundo
- - - Lata cheia antes do tratamento catódico
- · · Lata cheia após tratamento catódico



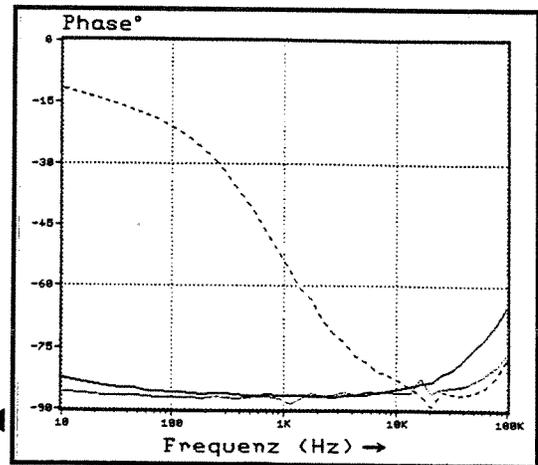
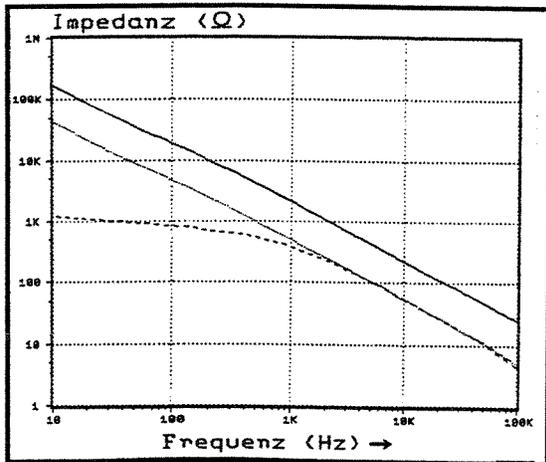
Lata 3: área do fundo e junção corpo-fundo antes do tratamento catódico



Lata 3 cheia antes do tratamento catódico

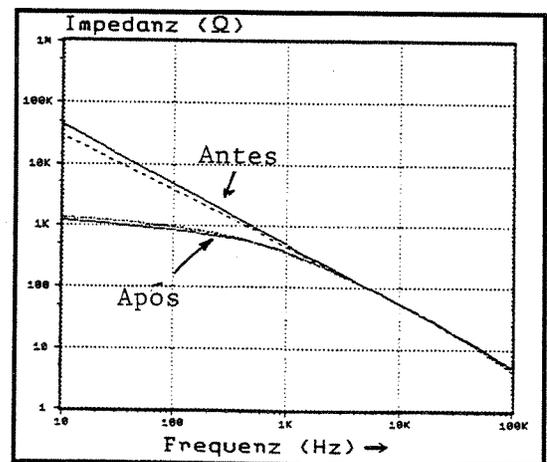
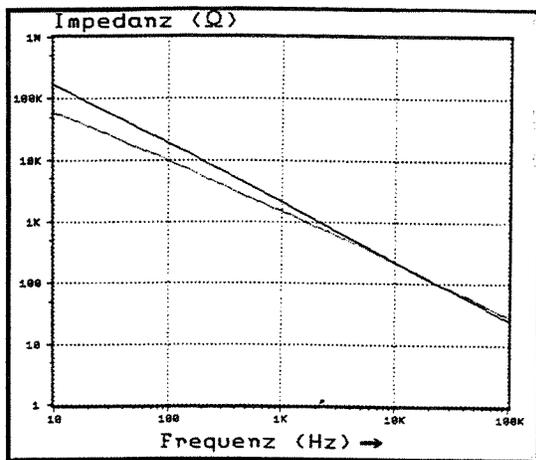
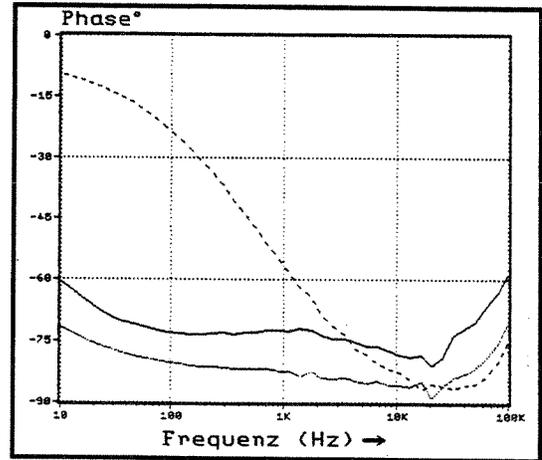
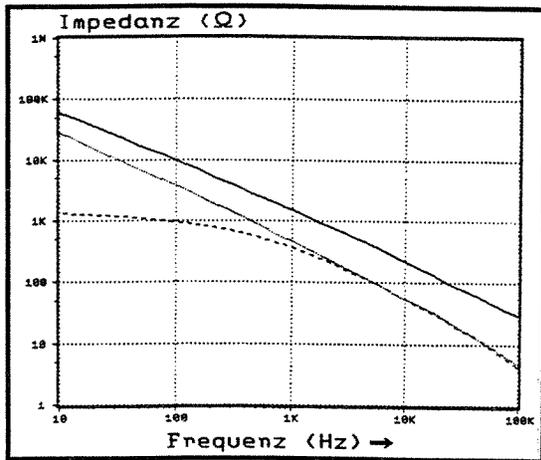


Lata 3 cheia após tratamento catódico



Lata 4

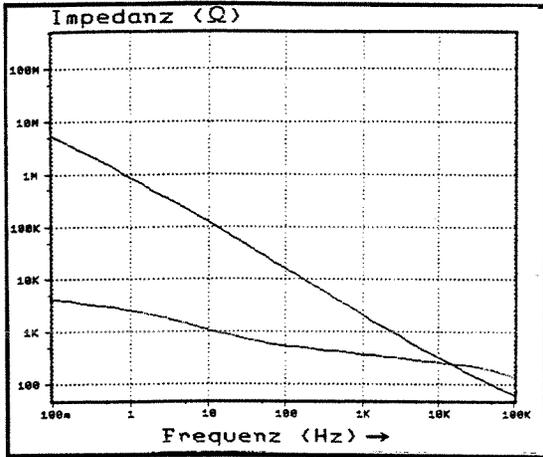
- Região do fundo
- Lata cheia antes do tratamento catódico
- - - Lata cheia após tratamento catódico



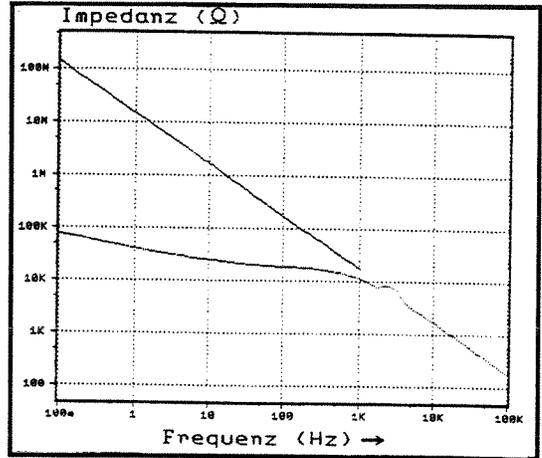
Lata 4: área do fundo e junção corpo-fundo antes do tratamento catódico

Lata 4 cheia antes e após tratamento catódico

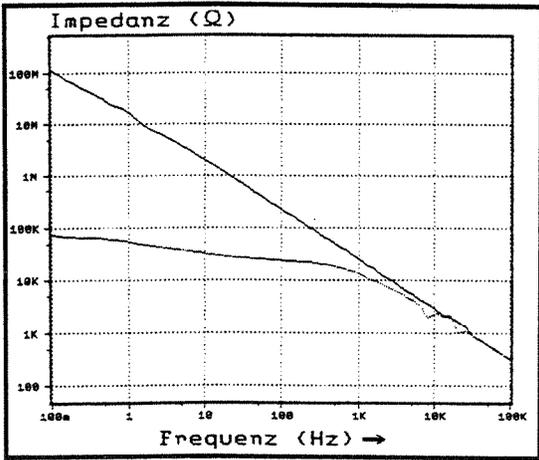
Anexo V: Espectros completos obtidos por meio da EIS nas medidas a 2-pólos na superfície do corpo das latas antes e após tratamento catódico.



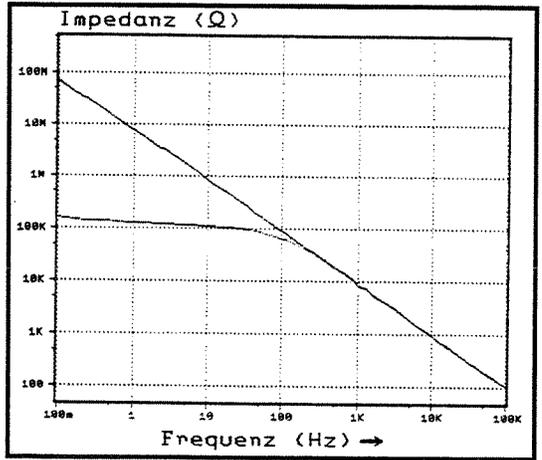
Lata 1



Lata 2

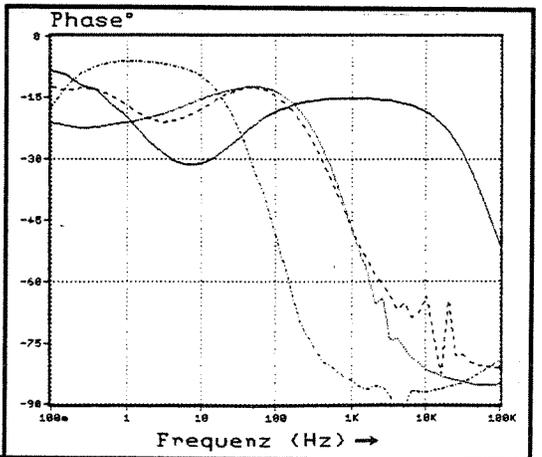
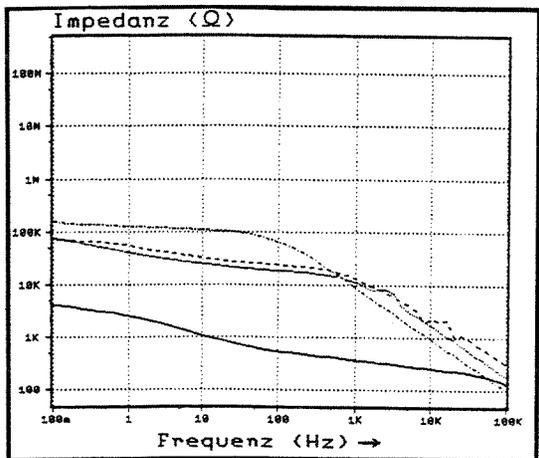


Lata 3



Lata 4

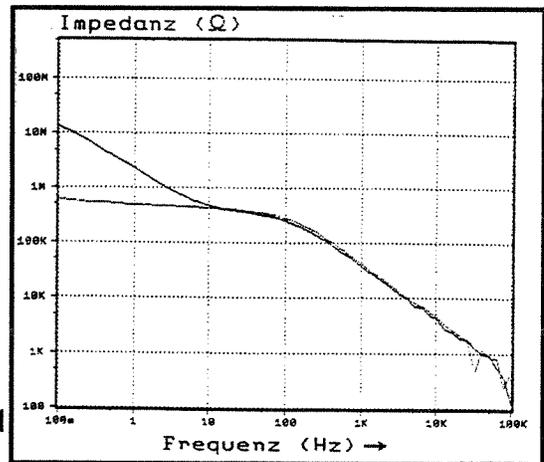
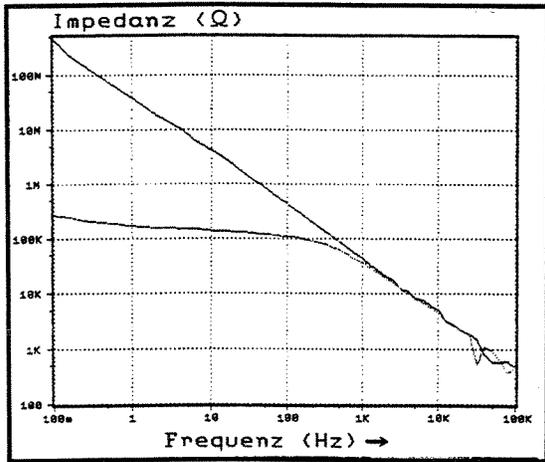
— Antes do tratamento catódico
 - - - Após tratamento catódico



Superfície do corpo de todas as latas após tratamento catódico

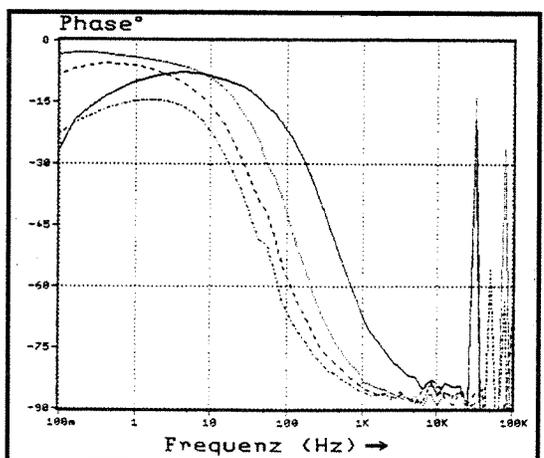
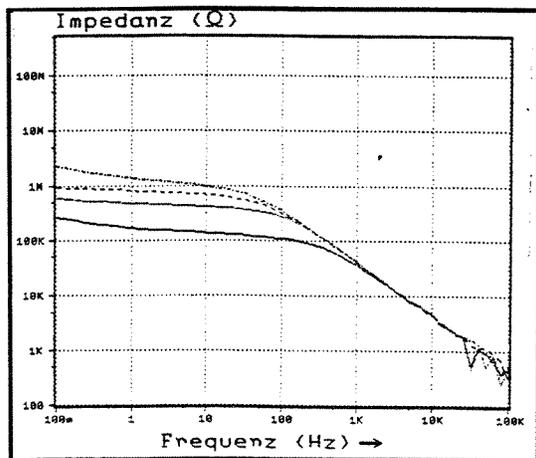
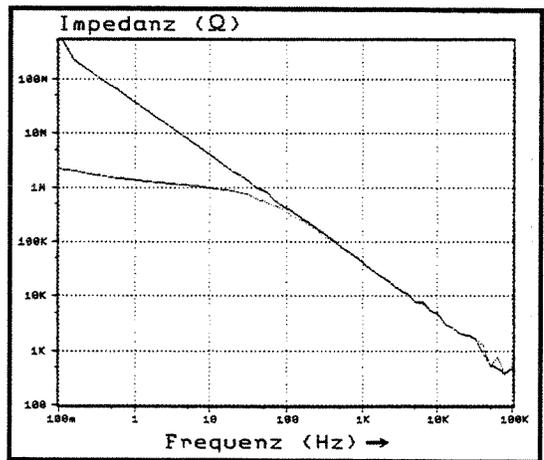
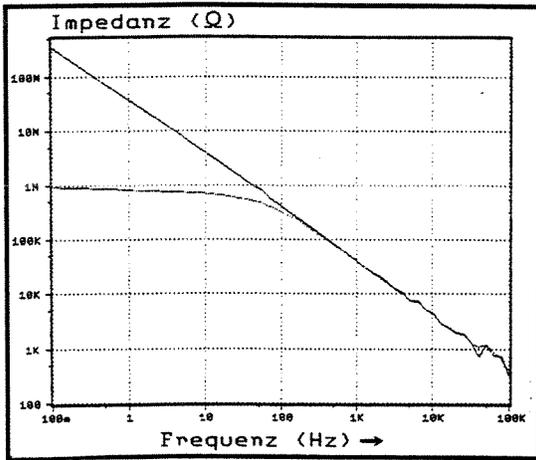
— Lata 1
 - - - Lata 2
 - - - Lata 3
 Lata 4

Anexo VI: Espectros completos obtidos por meio da EIS nas medidas a 2-pólos na superfície do fundo das latas antes e após tratamento catódico.

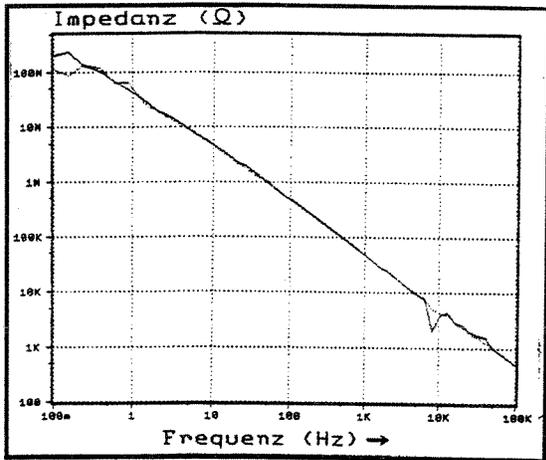


Lata 4

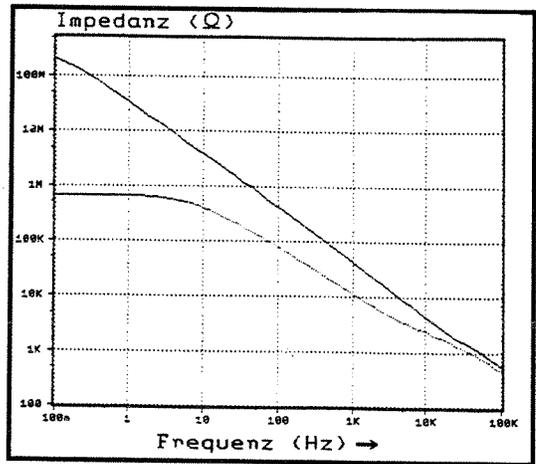
— Antes do tratamento catódico
 - - - Após tratamento catódico



Lata 4 após tratamento catódico

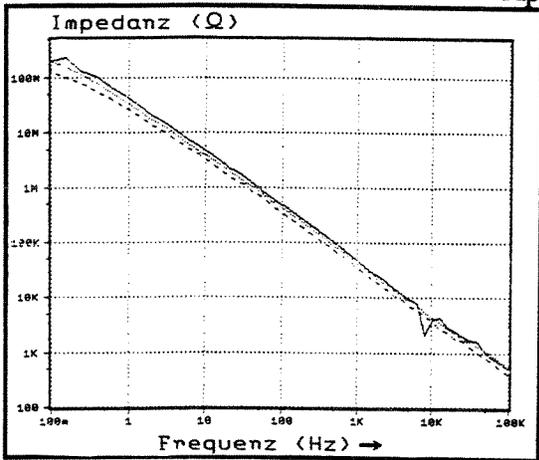


Lata 1



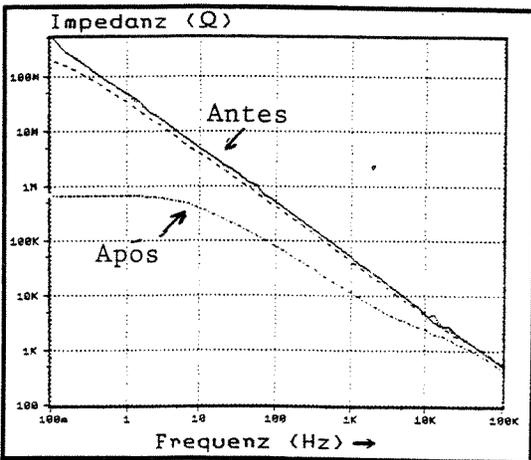
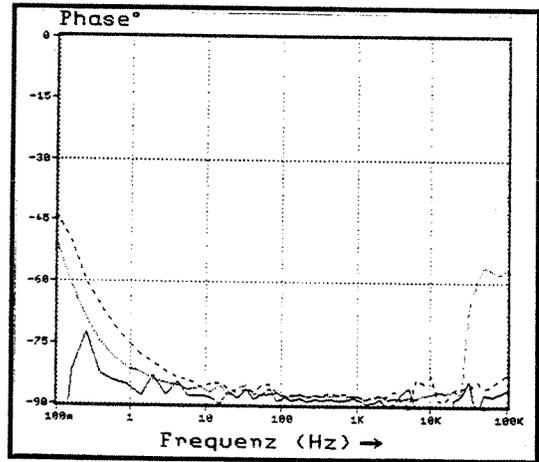
Lata 2

— Antes do tratamento catódico
 - - - Após tratamento catódico

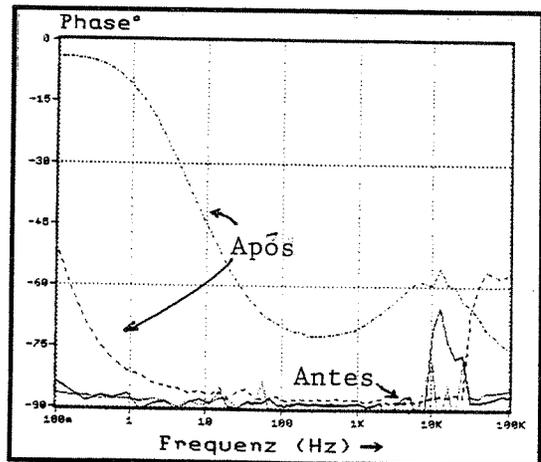


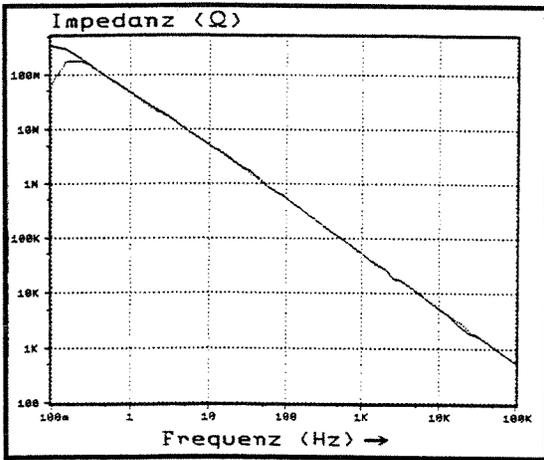
Superfície do fundo antes do tratamento catódico

— Lata 1
 - - - Lata 2

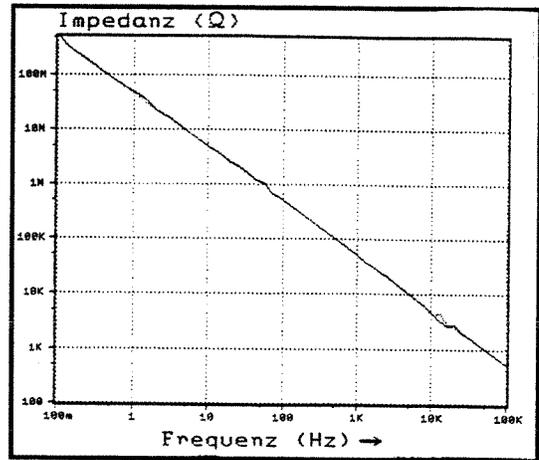


Lata 2: superfície do corpo antes e após tratamento catódico

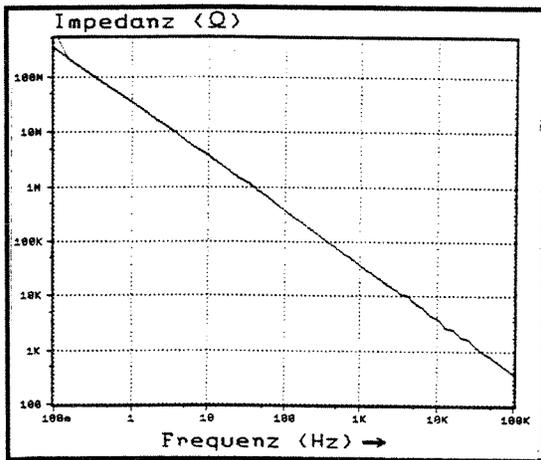




Lata 1



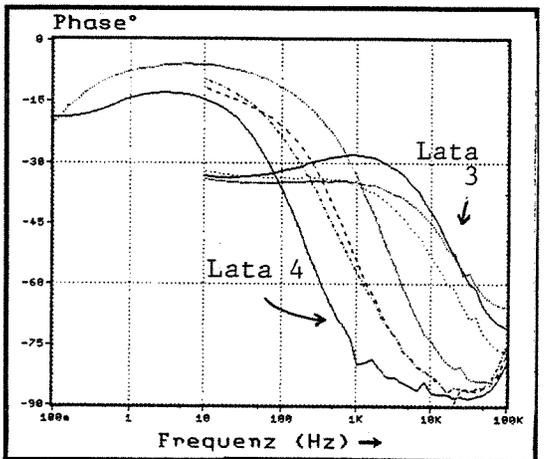
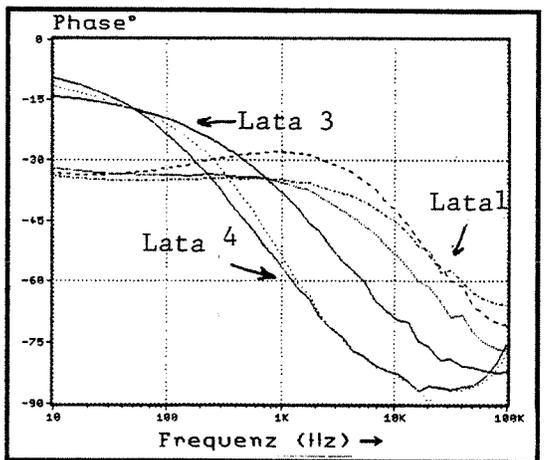
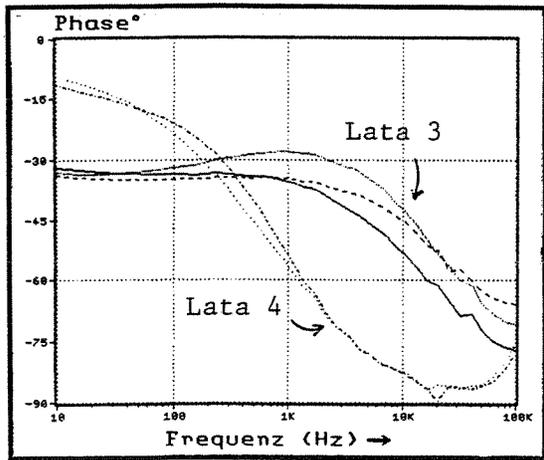
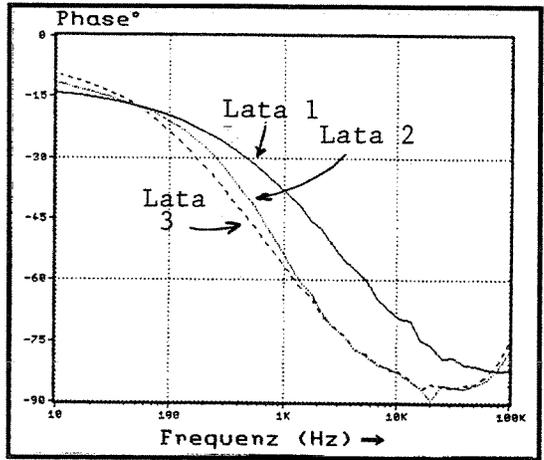
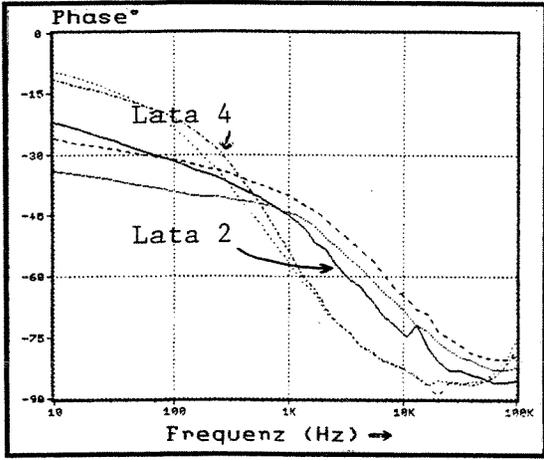
Lata 2



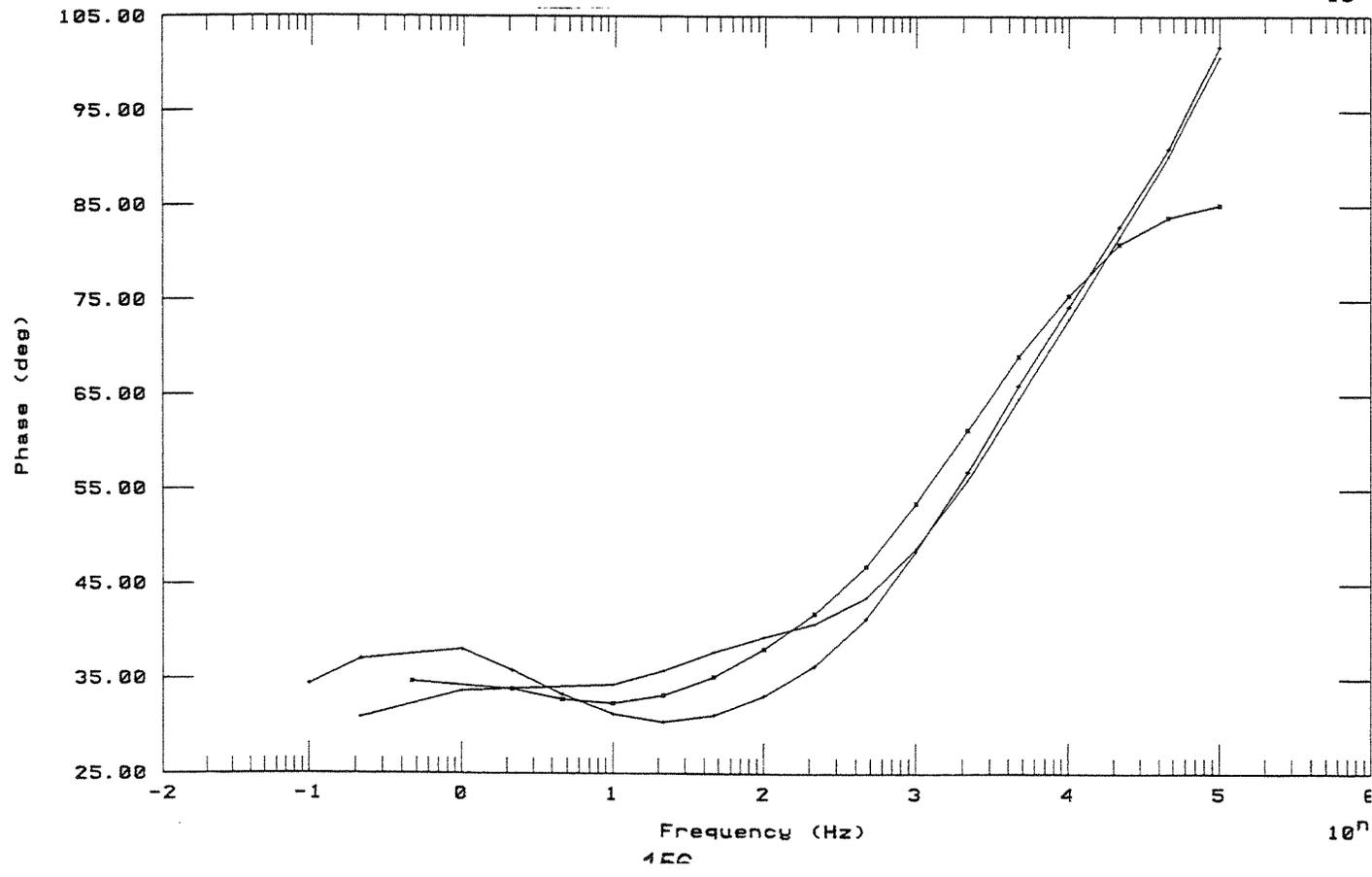
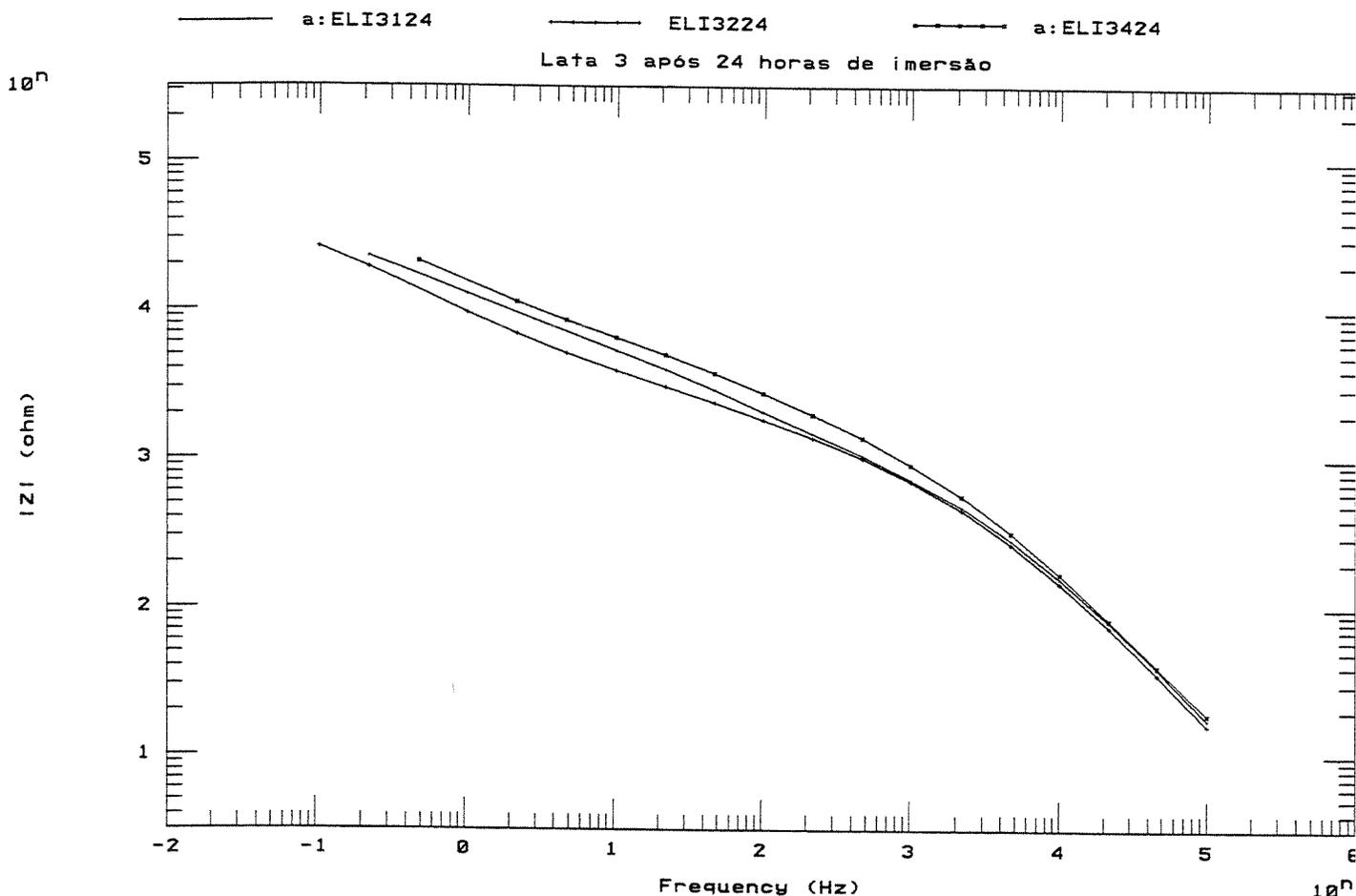
Lata 3

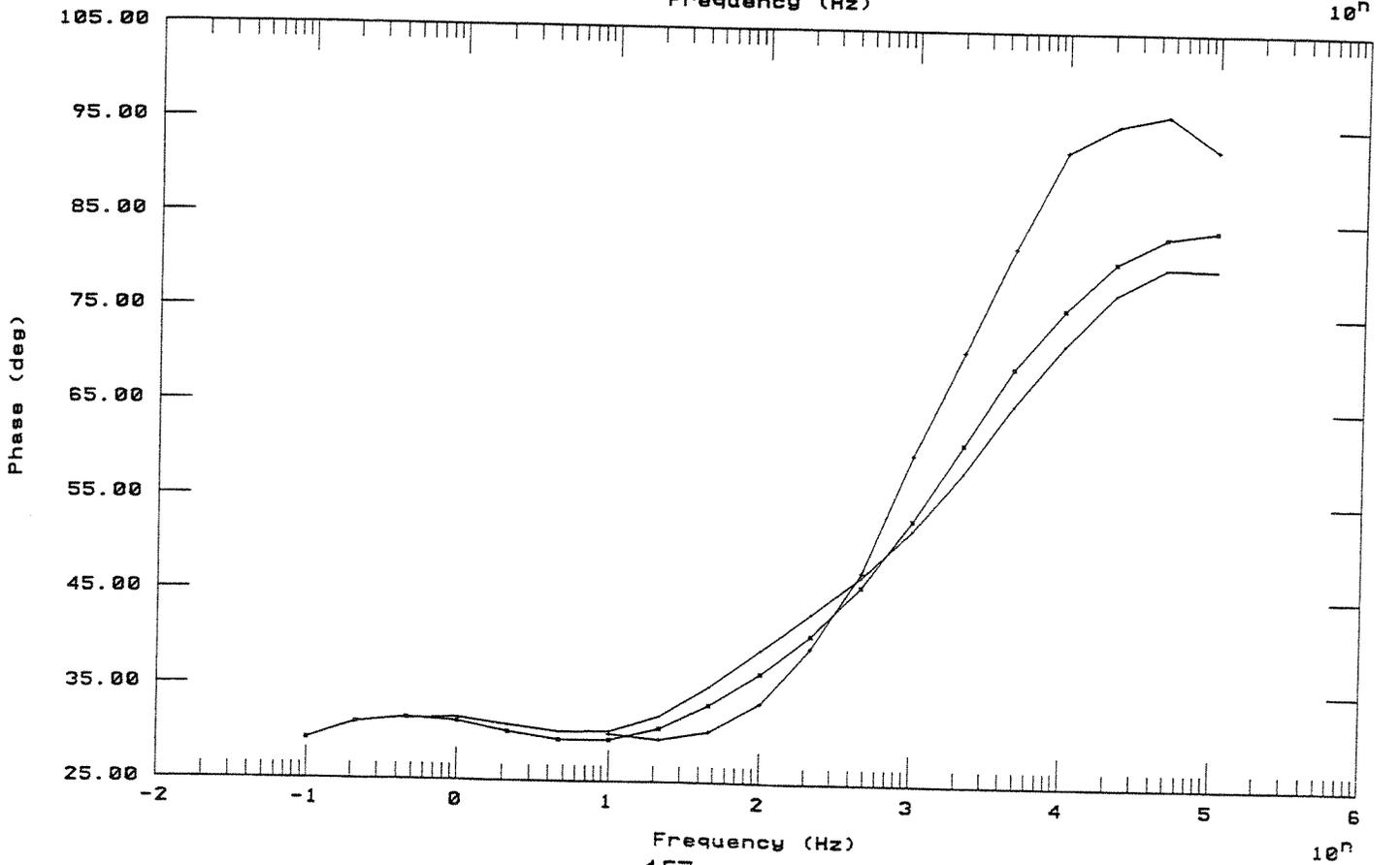
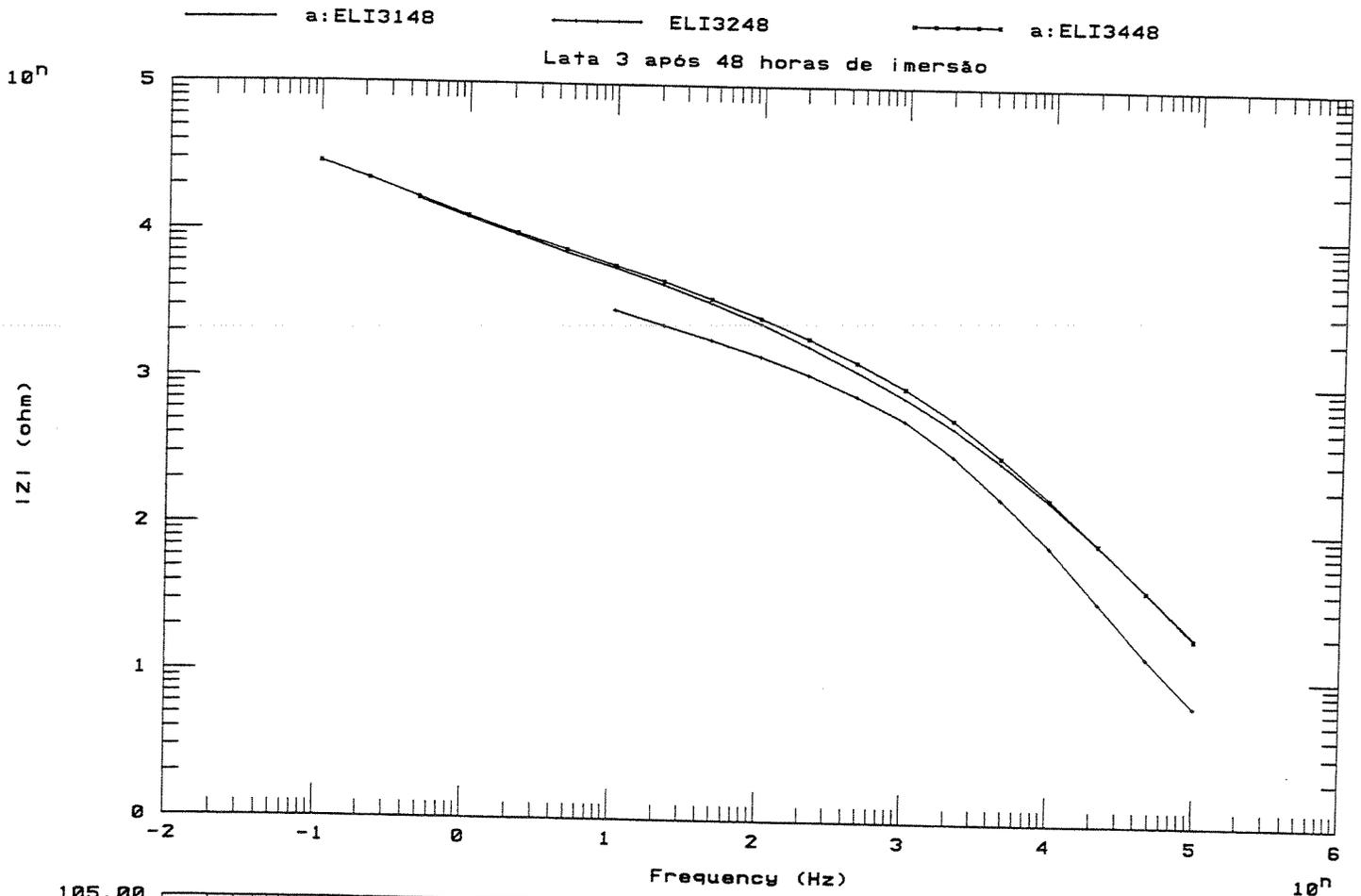
— Antes do tratamento catódico
 - - - Após tratamento catódico

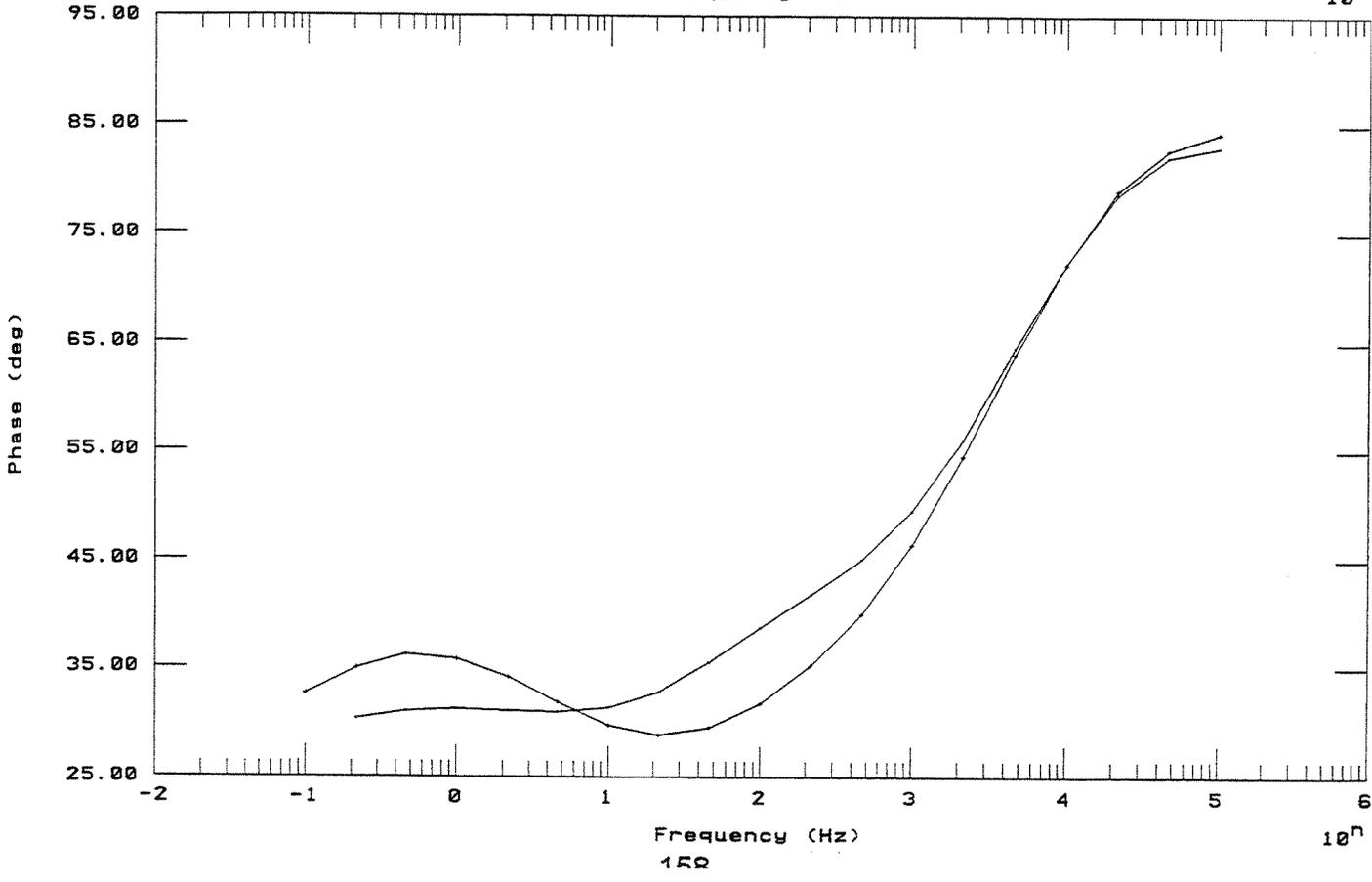
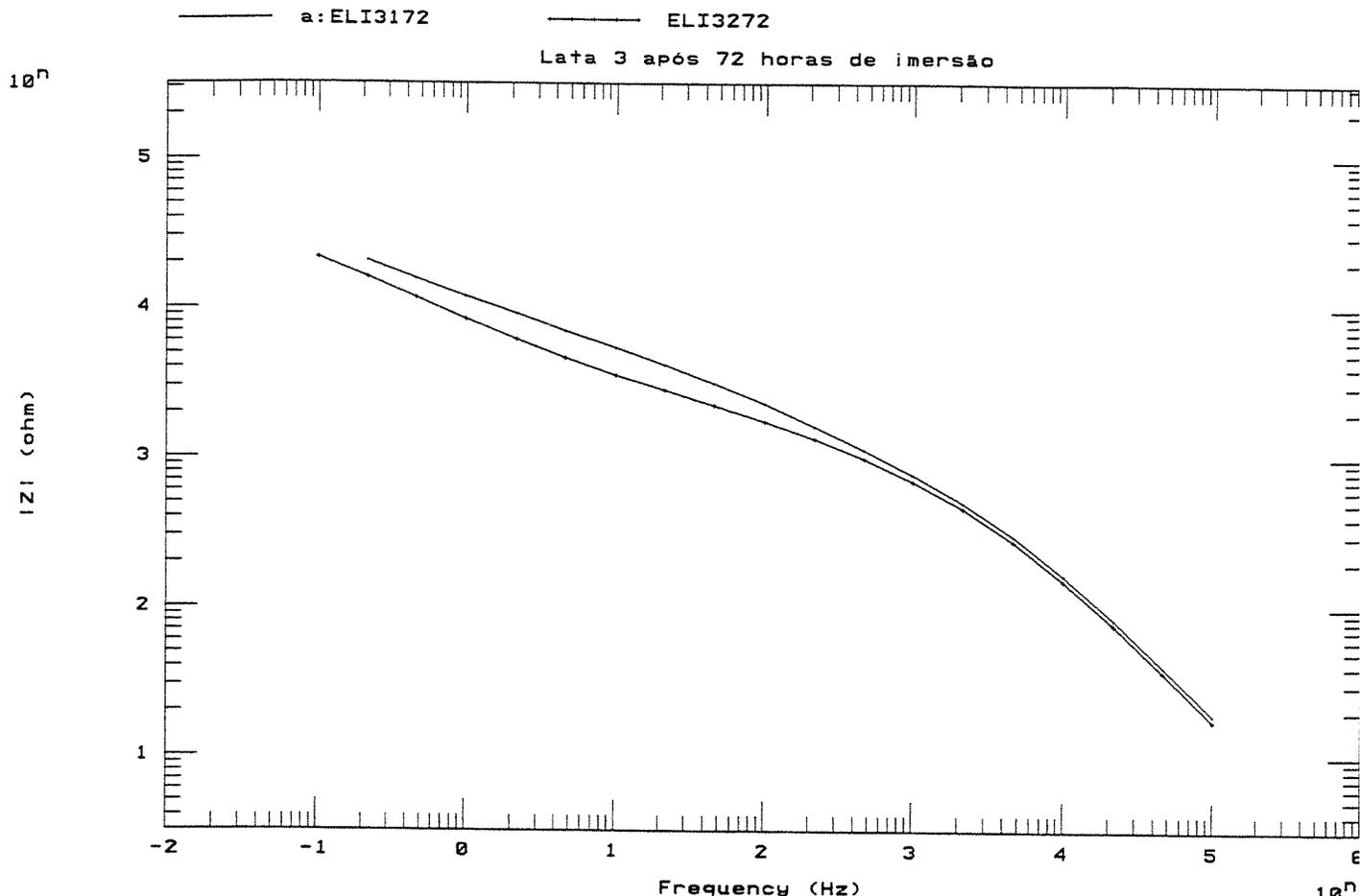
Anexo VII: Diagramas de Bode para o ângulo de fase obtidos para as latas cheias após tratamento catódico.

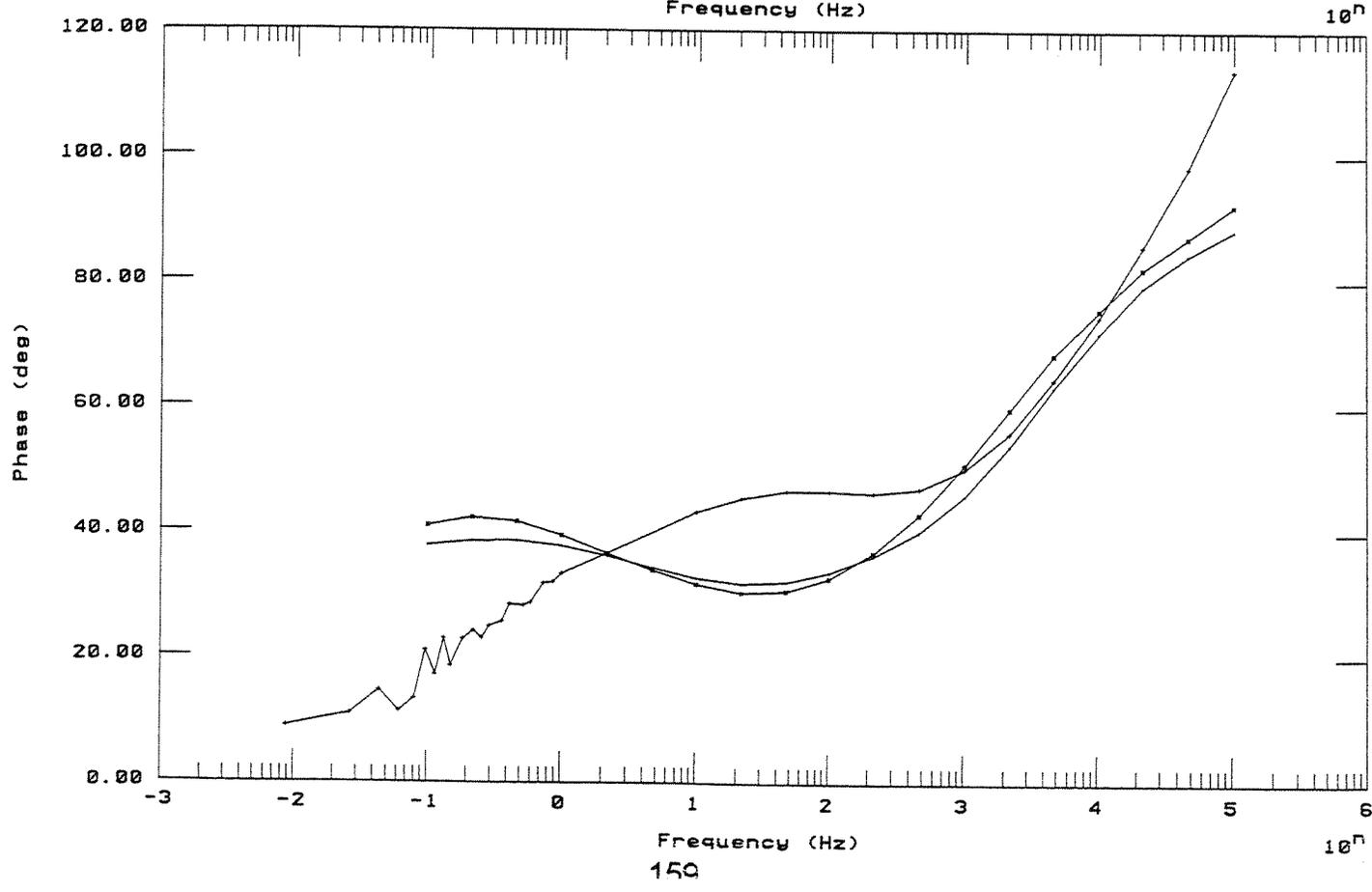
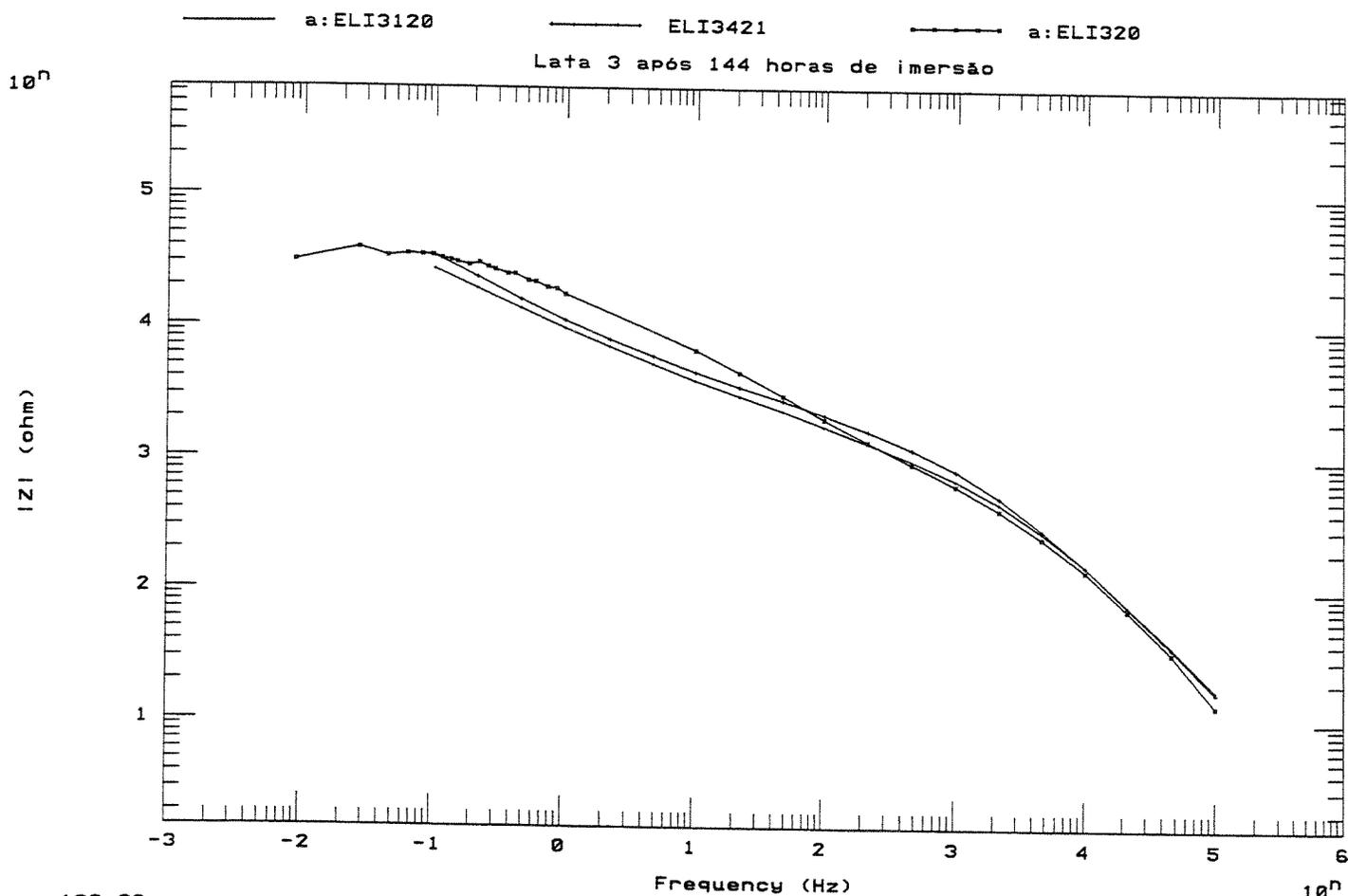


Anexo VIII: Espectros de impedância relativos ao teste de imersão da Lata 3.





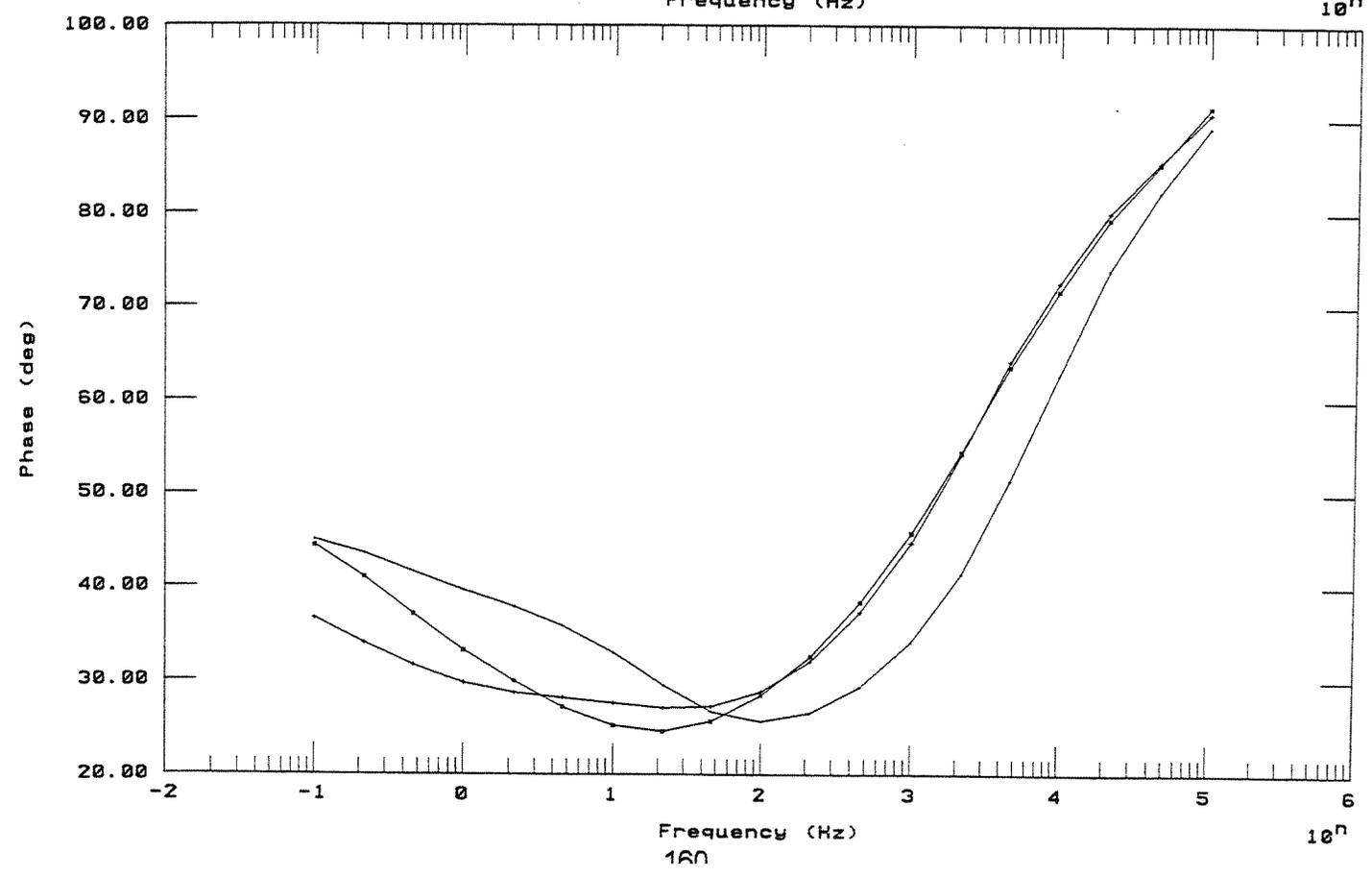
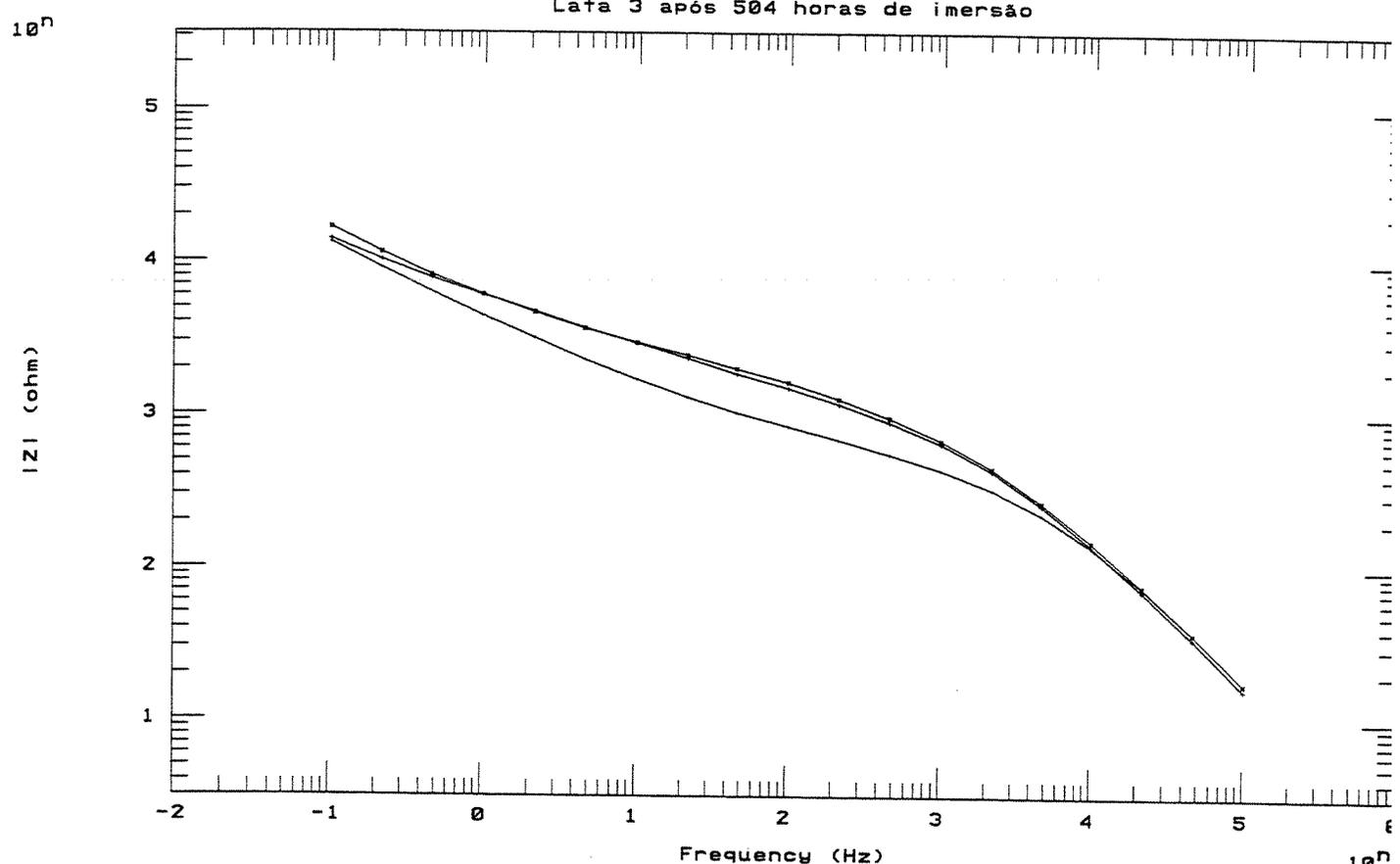


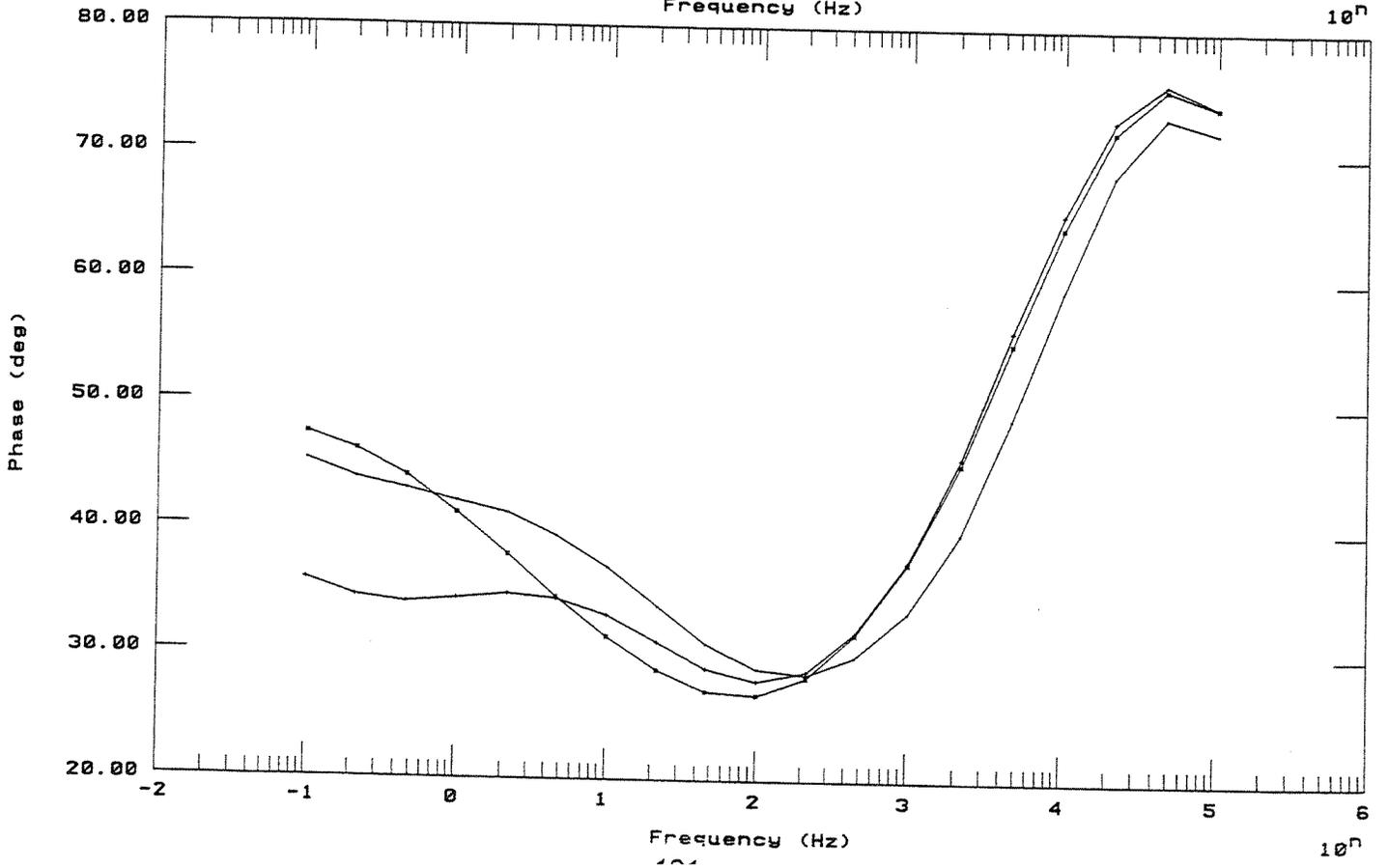
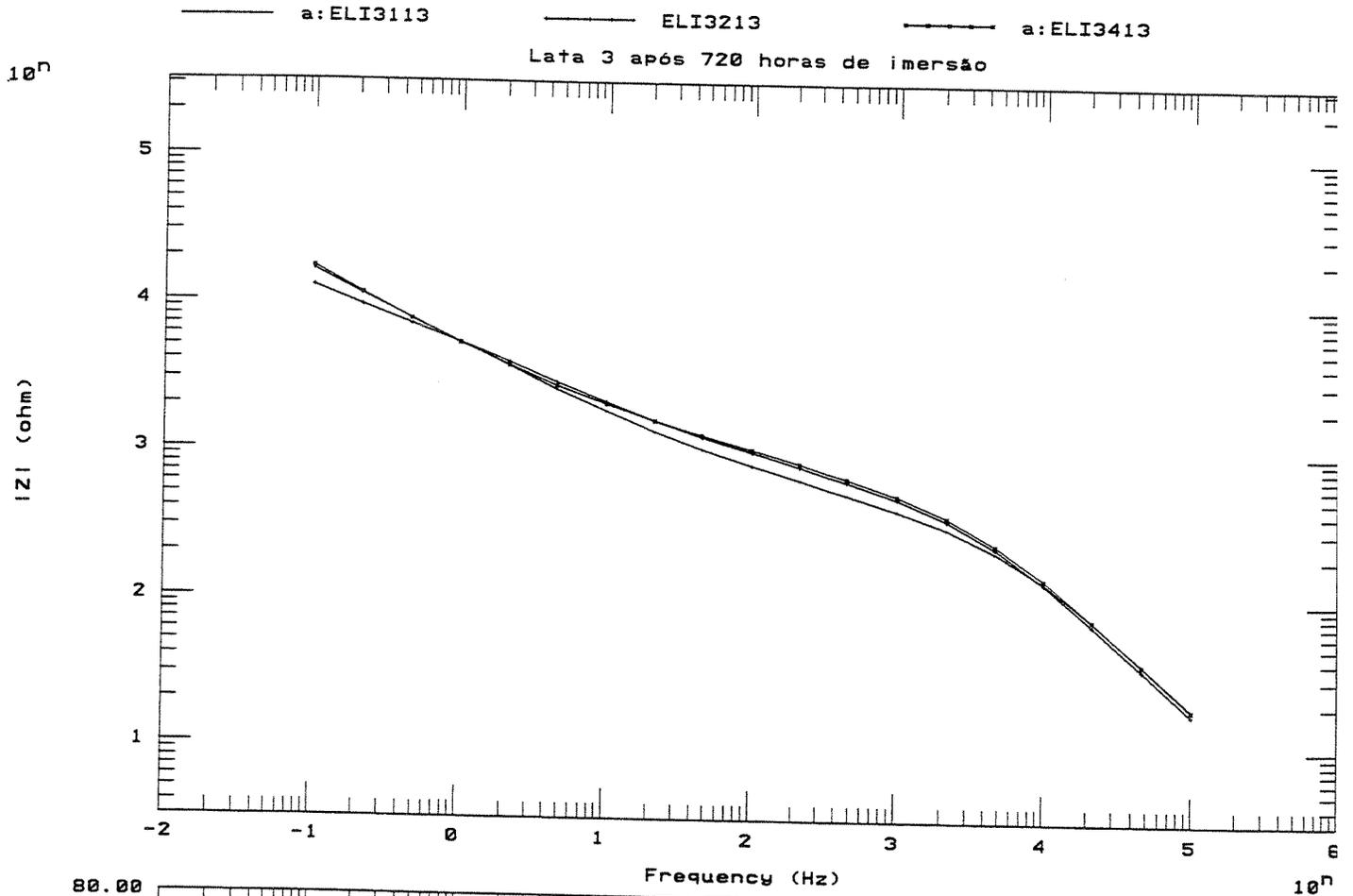


BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

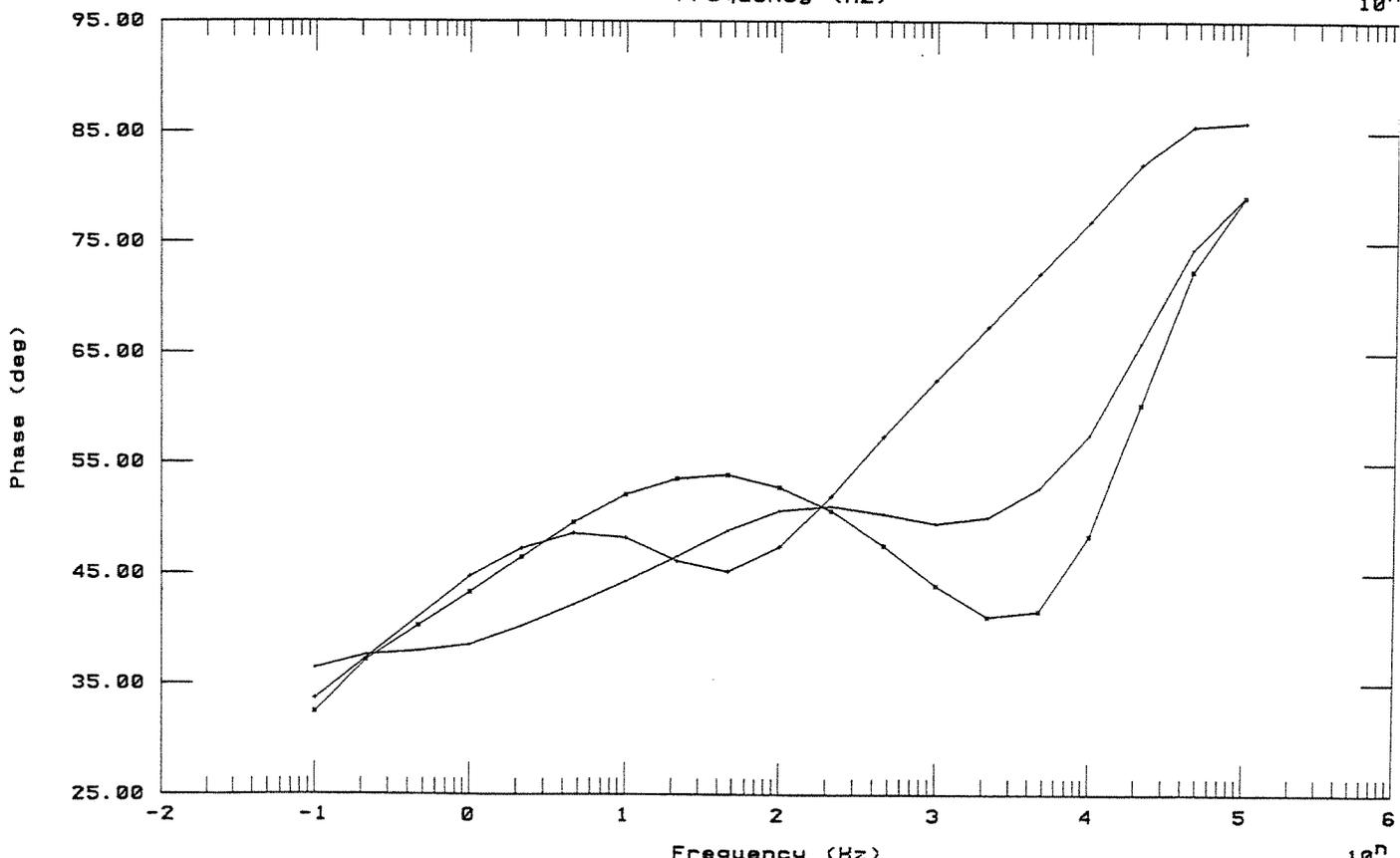
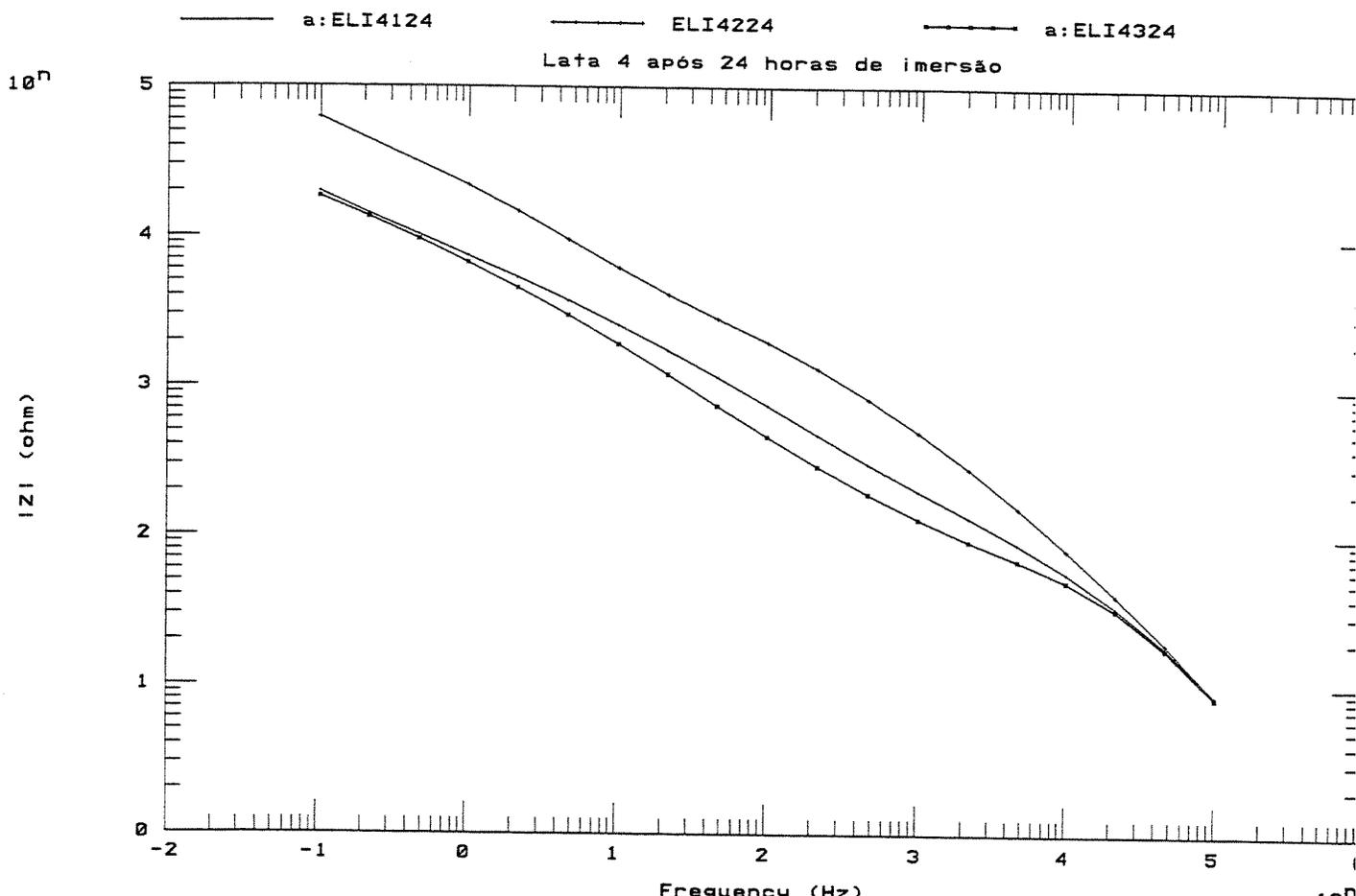
a:ELI3104.da ELI3204.dat a:ELI3404.da

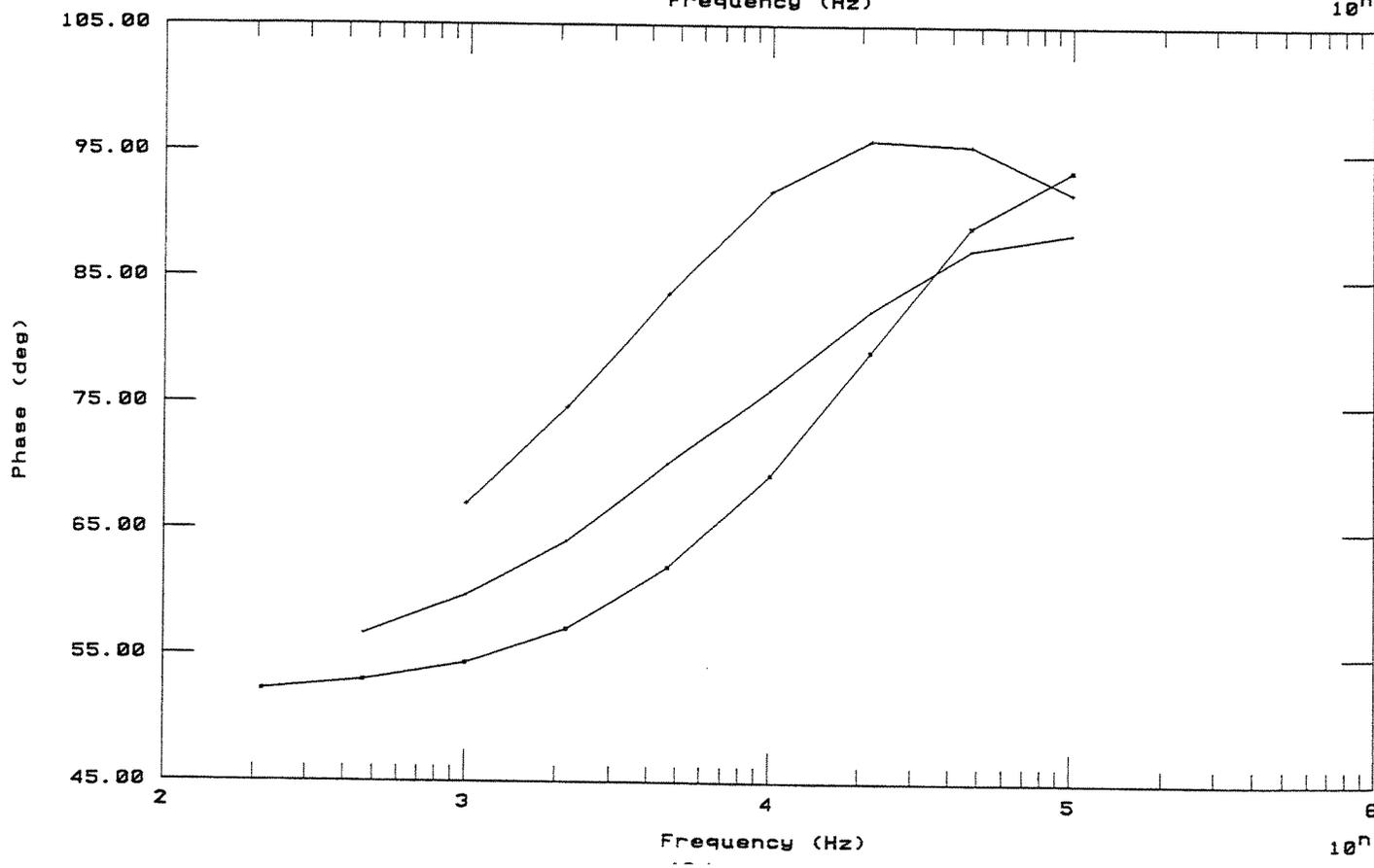
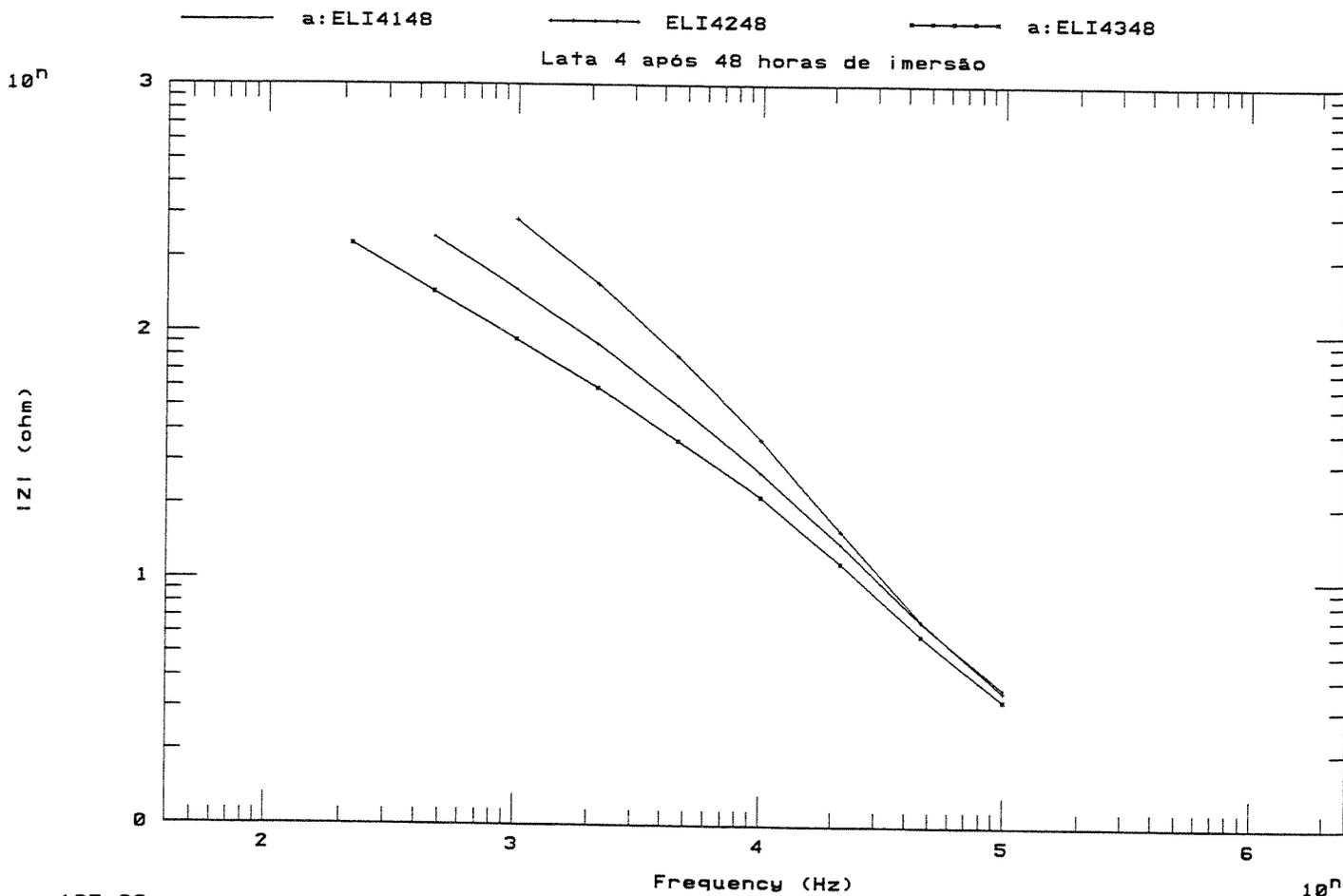
Lata 3 após 504 horas de imersão

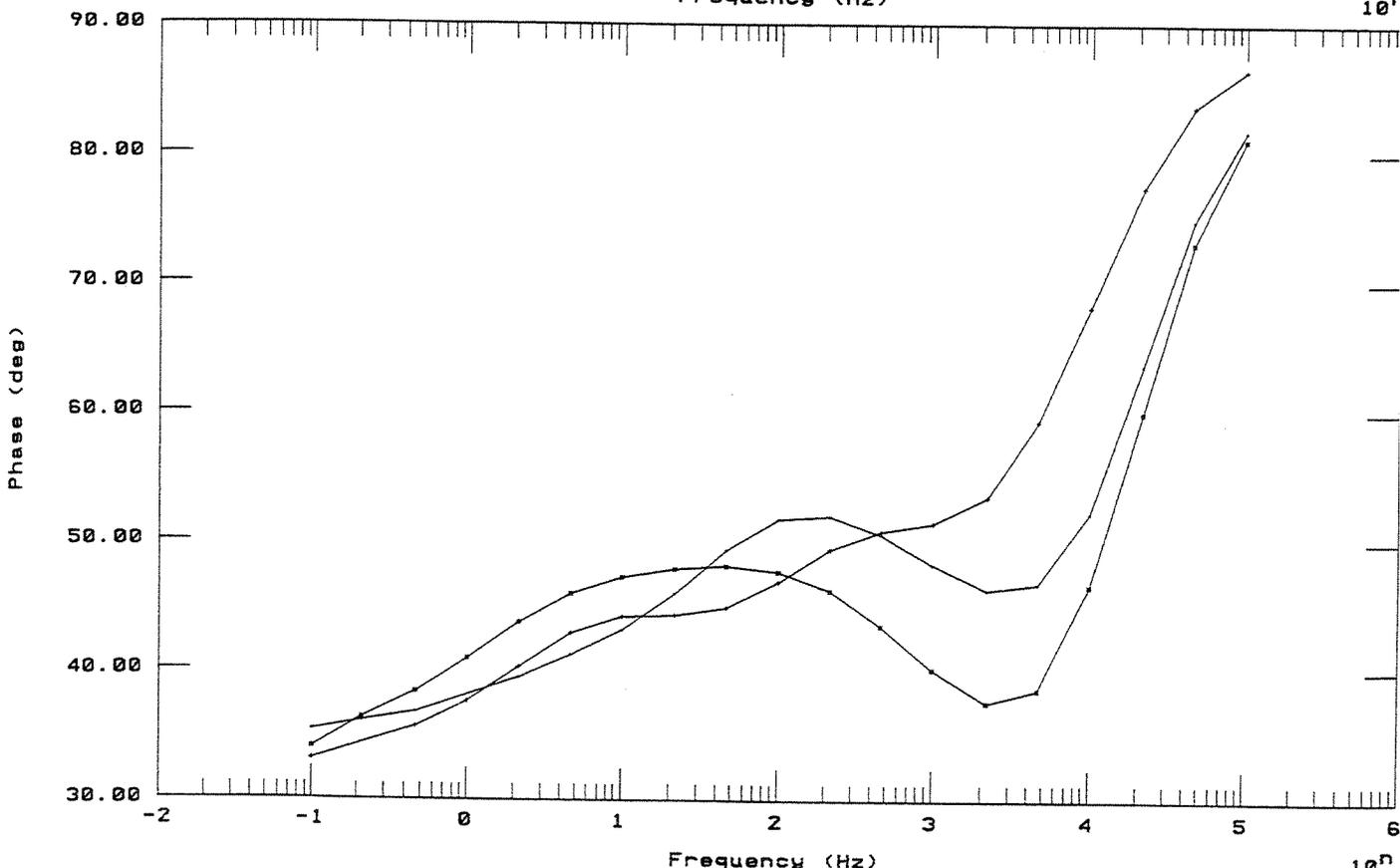
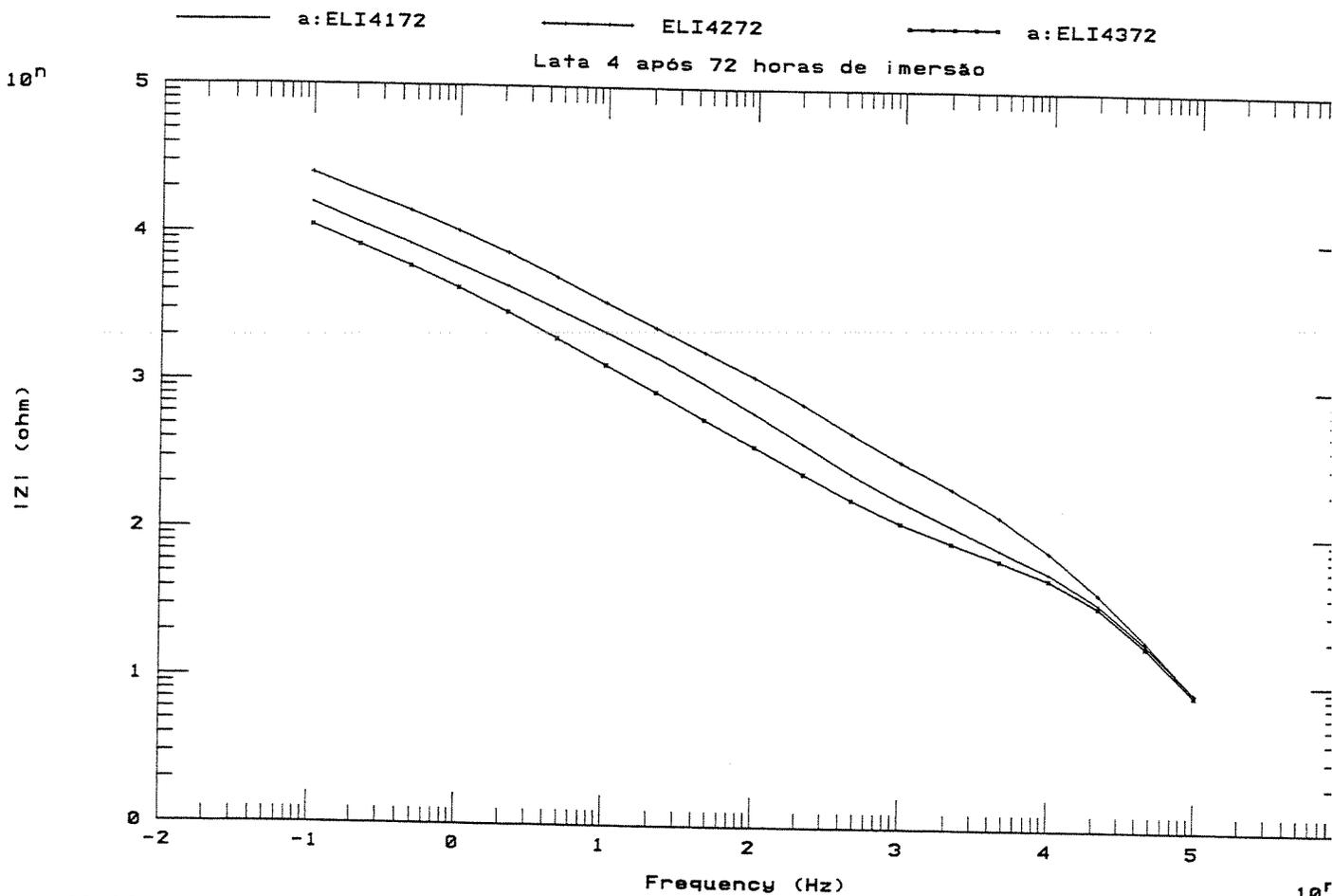


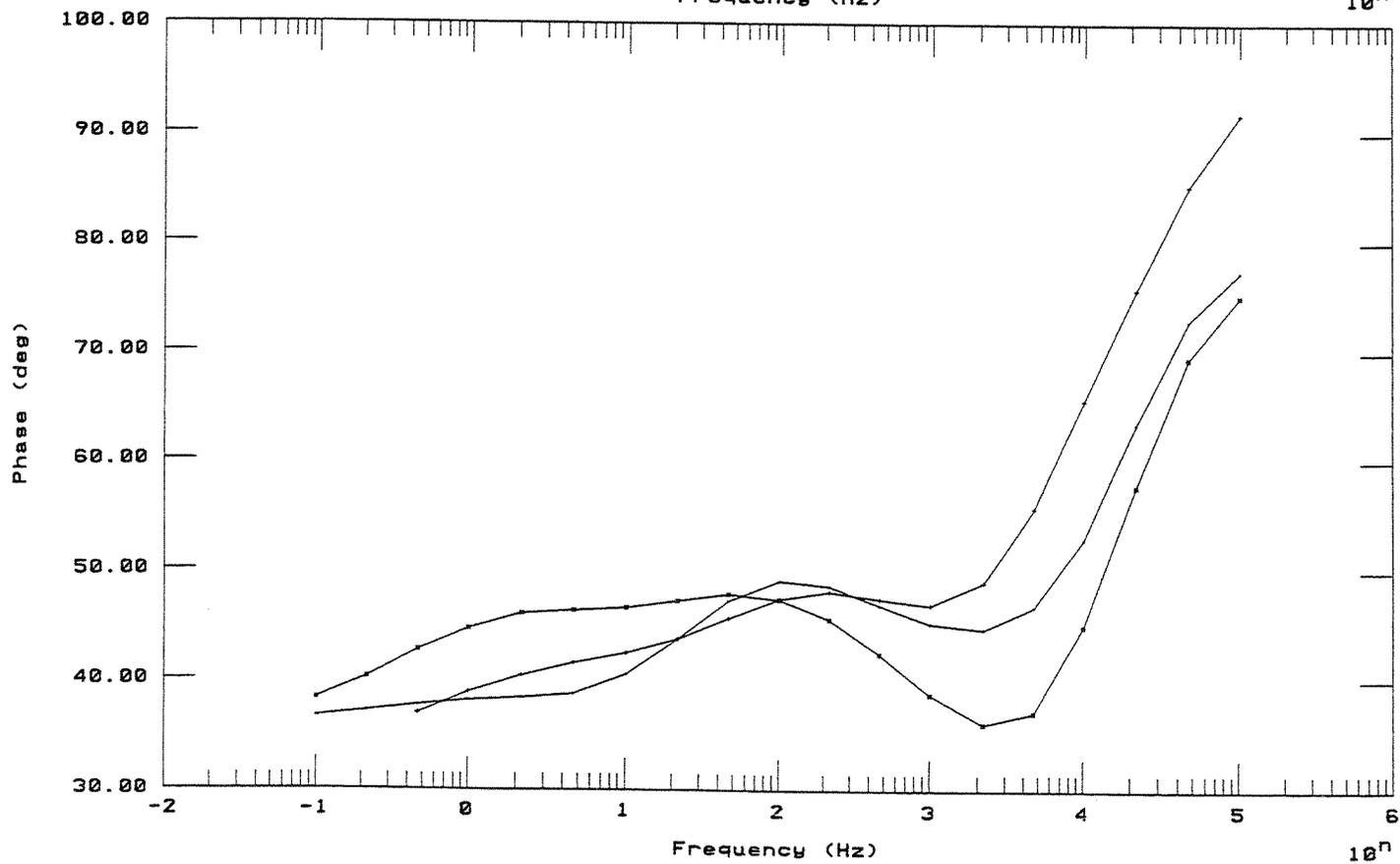
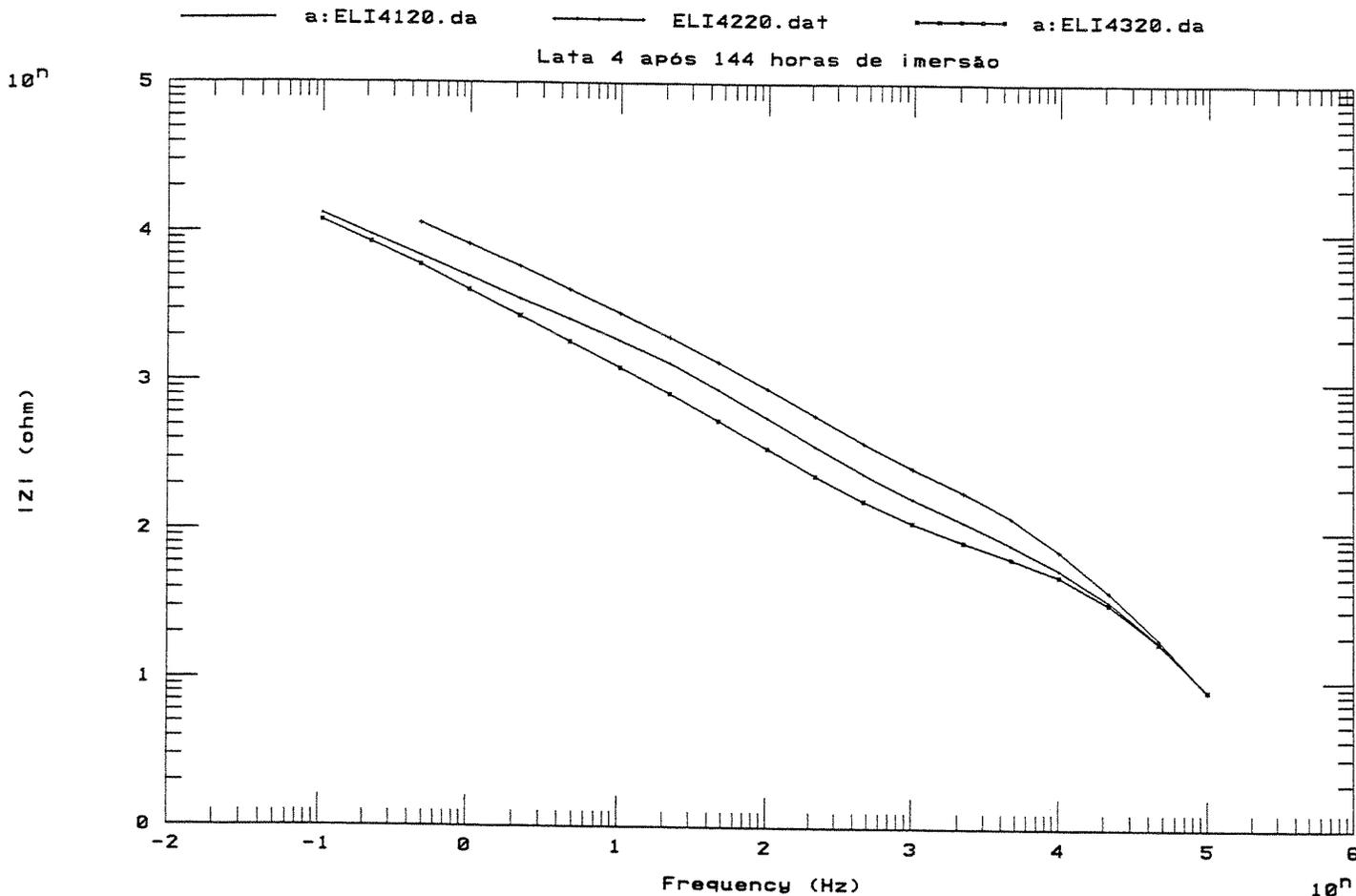


Anexo IX: Espectros de impedância relativos ao teste de imersão da Lata 4.







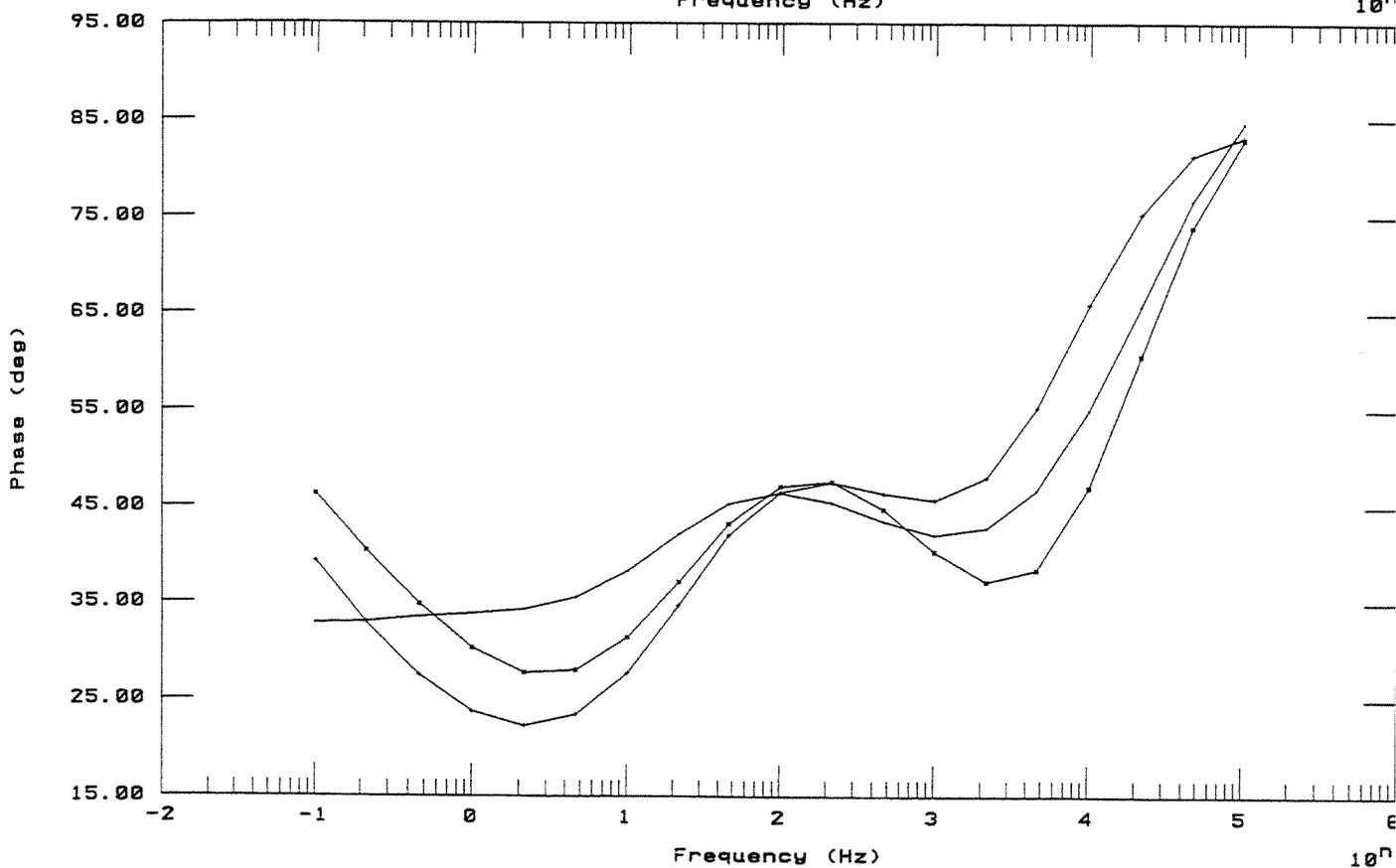
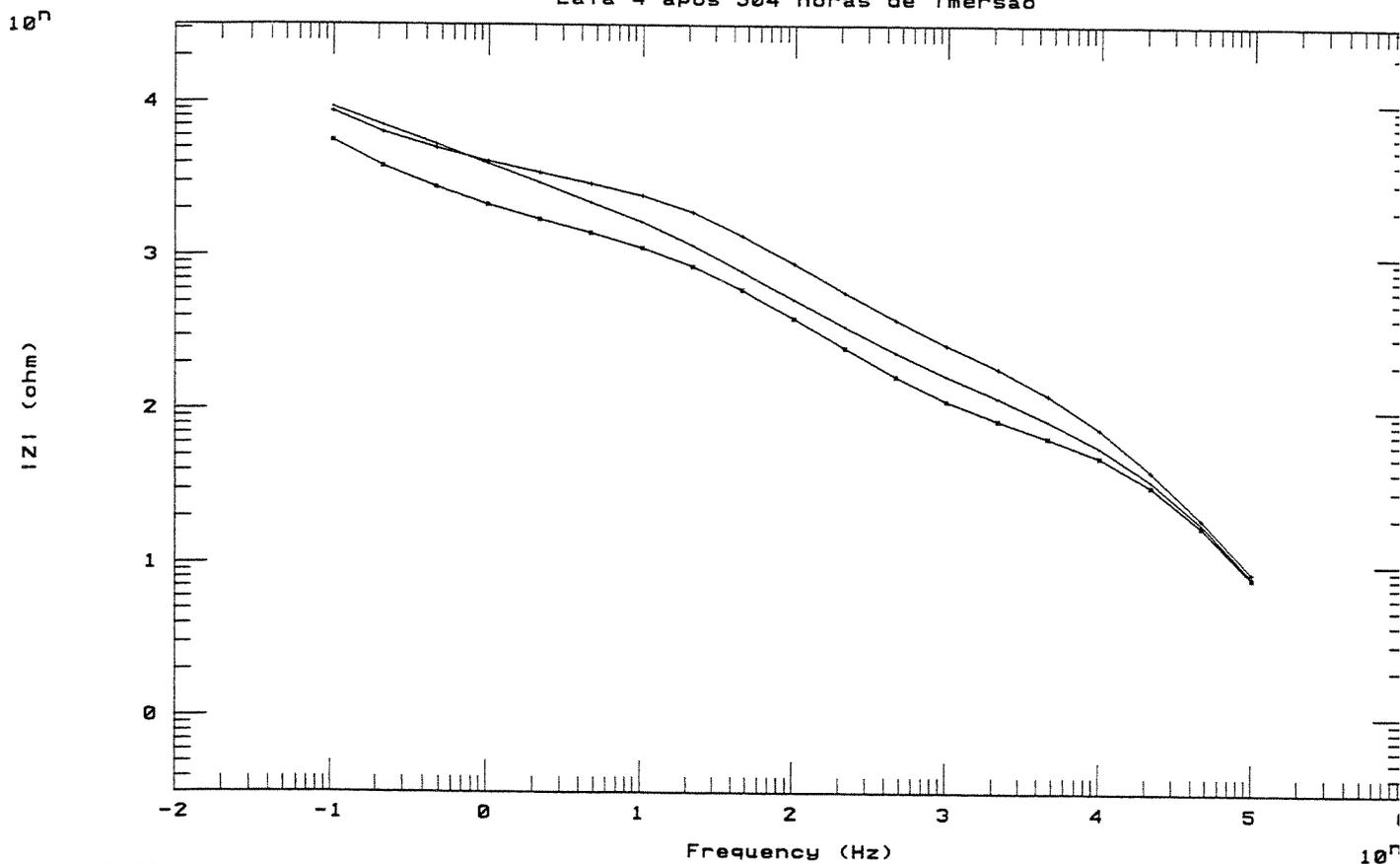


a:ELI4104.da

ELI4204.dat

a:ELI4304.da

Lata 4 após 504 horas de imersão



BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

a:ELI4113

ELI4213

a:ELI4313

Lata 4 após 720 horas de imersão

