

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR *Augusta Maria P.  
Ferreira Felipe*..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM *01/12/2008*

*Célia Marina de Alvarenga Freire*  
.....  
ORIENTADOR

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

**ESTUDO DA INTERAÇÃO PRODUTO EMBALAGEM EM  
FOLHA-DE-FLANDRES APLICADA À POLPA DE CUPUAÇU  
(*Theobroma grandiflorum*)**

Autor: Augusta Maria Paulain Ferreira Felipe

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire

102/2008

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

**Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres  
aplicada à polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**

**Autor: Augusta Maria Paulain Ferreira Felipe**

**Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de concentração: Corrosão

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

Campinas, 2008  
S.P- Brasil

F335e Felipe, Augusta Maria Paulain Ferreira  
Estudo da interação produto embalagem em folha-de-  
flandres aplicada à polpa de cupuaçu (*Theobroma  
grandiflourum*) / Augusta Maria Paulain Ferreira Felipe. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Celia Marina de Alvarenga Freire.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Alimentos - Embalagens. 2. Metais - Embalagens.  
3. Revestimento de metal. 4. Corrosão. 5.  
Espectroscopia de impedância . I. Freire, Celia Marina  
de Alvarenga. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Study of product tinplate package interaction applied on  
cupuaçu pulp (*Theobroma grandiflorum*)

Palavras-chave em Inglês: Metal packaging, Canned food, Coating, Corrosion,  
Electrochemical impedance spectroscopy

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Eliana Aparecida Resende Duek, Margarita Ballester  
Cardona, Eduardo Norberto Codaro, Rodrigo Rodrigues  
Petrus

Data da defesa: 01/12/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

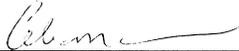
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

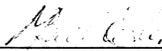
**Estudo da interação produto embalagem em  
folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu  
(*Theobroma grandiflorum*)**

Autor: **Augusta Maria Paulain Ferreira Felipe**  
Orientador: **Prof<sup>ª</sup>. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**  
Instituição: **Universidade Estadual de Campinas- Faculdade de Engenharia Mecânica**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dra. Eliana Aparecida Rezende Duek**  
Instituição: **Universidade Estadual de Campinas- Faculdade de Engenharia Mecânica**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dra. Margarita Ballester Cardona**  
Instituição: **Universidade Estadual de Campinas- Instituto de Física**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Rodrigo Rodrigues Petrus**  
Instituição: **Universidade de São Paulo/Pirassununga – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos.**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro**  
Instituição: **Universidade Estadual Paulista (UNESP) –Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá- Departamento de Física e Química.**

Campinas, 1 de dezembro de 2008

## **Dedicatória:**

Ao Marcinho e ao Marcelinho, meus filhos, amigos e futuro colegas da Engenharia.

## **Agradecimentos**

À Deus pela oportunidade do crescimento e realização de mais uma etapa de vida.

Ao Marcio pela paciência de tantas horas ausente e apoio de sempre.

Aos meus pais Octacílio Ferreira (*in memorian*) e Yolanda Paulain Ferreira, aos meus irmãos e irmãs.

À minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Célia Marina de Alvarenga Freire, pelos ensinamentos, por acreditar no trabalho e pela amizade.

À Faculdade de Engenharia Química – Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará.

À pesquisadora do Instituto de Tecnologia de Alimentos Jozeti Barbuti Gatti pelas análises e objetividade das sugestões valiosas para a pesquisa.

À Professora Samira Leão da Universidade Federal do Pará pela força e amizade constante mesmo à distância.

Ao professor José Carlos Cardoso Filho da Universidade Federal do Pará pelo Laboratório de corrosão.

A amizade recente, mas muito presente de Marcia Duarte, pelas sugestões e pelas conversas descontraídas que ajudaram a diminuir as dificuldades necessárias durante a realização da tese.

À Eliziane (LILY), por sua contribuição importantíssima no trabalho e pela amizade.

Aos amigos do DEMA, LEC& DR, José Roberto, Márcia, Dani, Alex , Kleber e Claudinete.

À equipe de Engenharia de Alimentos da USP- Pirassununga, envolvidos em projeto conjunto.

Ao CNPq e a Capes pelo apoio financeiro.

***“O rio atinge seus objetivos  
porque aprendeu a contornar os obstáculos”  
(a.d.)***

## Resumo

FELIPE, Augusta Maria Paulain Ferreira, *Estudo da interação produto embalagem em folha-de-flandres aplicada à polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 86 p. Tese Doutorado.

As características das latas em folha-de-flandres utilizadas no acondicionamento da polpa de cupuaçu foram estudadas com o objetivo de avaliar a interação produto/embalagem uma vez que, este fruto apresenta elevada acidez e por sua produção ser expressiva na Amazônia torna-se necessário a avaliação dos fatores que possam indicar a adequação deste tipo de embalagem à polpa. A lata em folha-de-flandres apresenta vantagens de uso tais como baixo peso, hermeticidade, boa resistência mecânica, praticidade, conveniência de transporte e utilização pelo consumidor. No entanto, a ocorrência de interações entre o material da lata e o produto pode causar perda de qualidade e perda de propriedades físicas e mecânicas da lata. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi aplicada para verificar os aspectos da interação embalagem e produto durante o período de estocagem de 300 dias a temperatura de 32° C. Foram analisadas as características físicas das embalagens, assim como os teores de ferro e estanho dissolvidos, propriedades físico-químicas microbiológicas e sensoriais no produto. Os resultados mostraram que a associação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, espectrometria de emissão atômica microscopia de varredura e as demais utilizadas, proporcionaram um entendimento quanto ao desempenho do verniz utilizado, sugerindo que, a aplicação do verniz na região de solda do corpo das embalagens constituiu-se em um fator determinante para a perda das características protetivas do revestimento.

*Palavras chave:*

Cupuaçu, embalagens metálicas, folhas-de-flandres, alimento enlatado, revestimento, corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica.

## **Abstract**

FELIPE, Augusta Maria Paulain Ferreira, *Study of product tinplate package interaction applied on cupuaçu pulp (Theobroma grandiflorum)*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 86 p. Tese Doutorado.

The characteristics of the tinplate cans used in the packaging of cupuaçu pulp, were studied aiming the evaluation of the interaction product/package, provided that this fruit has high acidity and its has a massive production in the Amazon region, it becomes necessary the evaluation of the factors that may indicate the adequacy of this type of packaging to the pulp. The tinplate can has advantages in usage such as low weight, hermeticism, high mechanical strength, practicality, and transport and customer-usage conveniences. However, the occurrence of interactions between the product and the can material may cause quality loss of the product, besides physical and mechanical properties loss of the can. The technique of electrochemistry impedance spectroscopy was applied to verify aspects of the interaction between the package and product during a 300-day storage period at a temperature of 32° C. Physical characteristics of the cans, levels of dissolved iron and tin, besides physical, chemical, microbiological, and sensory properties of the product were analyzed. The results showed that the combination of the electrochemical impedance spectroscopy technique, atomic emission spectrometry, scanning microscopy and other used provided an understanding on the performance of the varnish used, suggesting that its application on the welding region of the packaging is a determinant factor to the loss of protective features of the coating.

*Keywords:* Cupuaçu, metal packaging, tinplate, canned food, coating, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy.

## Índice

Lista de Figura.....	x
Lista de Tabelas.....	xii
Introdução.....	1
2.1 Cupuaçu ( <i>Theobroma grandiflorum</i> ) .....	3
2.2 Embalagem Metálica.....	6
2.3 Técnicas eletroquímicas para a avaliação dos revestimentos orgânicos. ....	13
Parte Experimental .....	22
3.1 Processamento da polpa .....	22
3.2- Caracterização da polpa e da embalagem .....	24
Resultados e Discussão .....	32
4.1- Resultados obtidos a partir das análises físico químicas e Vácuo .....	32
4.2- Caracterização das embalagens em folhas-de-flandres revestidas internamente .....	34
4.5 – Interpretação dos resultados da Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	42
4.8 Resultados da análise sensorial .....	54
Conclusões e sugestões .....	55
Referências Bibliográficas .....	57
Anexo I.....	64
Anexo II.....	65
Anexo III .....	66
Apêndice.....	68

## Lista de Figura

Figura 1- Foto da árvore do cupuaçu .....	4
Figura 2- Foto do Cupuaçu.....	4
Figura 3-Estrutura do poli(metil metacrilato) .....	11
Figura 4- Estrutura da resina epóxi .....	12
Figura 5- Estrutura da resina fenólica .....	12
Figura 6- Representação geral de um circuito elétrico equivalente. ....	18
Figura 7- Circuito equivalente para um metal com revestimento orgânico. ....	19
Figura 8- Circuito representativo para o sistema revestimento PET.....	20
Figura 9- Circuito equivalente usado em sistemas alimentícios diferentes. ....	21
Figura 10- Processo de obtenção da polpa de cupuaçu .....	23
Figura 11- Ficha do teste de Aceitabilidade Proporcional .....	25
Figura 12-Escala descritiva para avaliação da aderência de verniz .....	29
Figura 13- Esquema da célula eletroquímica utilizada para análises de impedância.....	30
Figura 14- Evolução dos teores de ferro e estanho na polpa de cupuaçu.....	37
Figura 15- Gráfico Bode $ Z $ para o sistema em diferentes dias de estocagem.....	39
Figura 16- Gráfico Bode fase para a embalagem contendo polpa de cupuaçu .....	40
Figura 17- Gráfico Bode fase para a folha de flandres .....	41
Figura 18-Gráfico de Nyquist para as embalagens contendo a polpa de cupuaçu .....	42
Figura 19- Circuitos elétricos propostos para o sistema revestimento/metal/eletrólito .....	43
Figura 20-Variação da resistência dos poros com o tempo .....	44
Figura 21- Variação da Resistência total com o tempo.....	46
Figura 22-Variação da capacitancia com o tempo .....	47
Figura 23- Aspecto do revestimento antes da embalagem ser utilizada. ....	48

Figura 24- Aspecto do revestimento após 30 dias de estocagem (região de costura).....	48
Figura 25- Aspecto do revestimento após 180 dias de estocagem (região de costura).....	49
Figura 26- Aspecto do revestimento após 300 dias de estocagem (região de costura).....	49
Figura 27- Curva de Tafel para o aço e a lata em diferentes tempos de imersão.....	52
Figura 28- Curva de polarização cíclica para a lata em tempo zero de imersão. ....	53
Figura 29- Resultados do teste de aceitabilidade proporcional.....	54
Figura AI - Espectro do Infravermelho para o verniz aplicado ao corpo da lata.....	64
Figura AII - Diagrama de Pourbaix para o ferro e estanho.....	65
Figura AIII.1 - Resultado do ajuste para o sistema avaliado no tempo 0 (inicial).....	66
Figura AIII.2 - Resultado do ajuste para o sistema avaliado em 90 dias de estocagem.....	66
Figura AIII.3 - Resultado do ajuste para o sistema avaliado em 180 dias de estocagem.....	67
Figura AP 1 - Gráfico Bode  Z  para o sistema em diferentes tempos de estocagem.....	69
Figura AP 2 - Gráfico Bode fase para as embalagens revestidas com resina epóxi fenólica....	70
Figura AP 3 - Gráfico de Nyquist para as embalagens revestidas com resina epóxi.....	71
Figura AP 4 - Aspecto do revestimento epoxi-fenólico antes de ser usado.....	72
Figura AP 5 - Aspecto do revestimento epoxi-fenólico aos 30 dias de estocagem.....	73
Figura AP 6 - Aspecto do revestimento epoxi-fenólico aos 75 dias de estocagem.....	73
Figura AP 7 - Aspecto do revestimento epoxi-fenólico aos 180 dias de estocagem.....	74

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1- Composição centesimal do cupuaçu .....	5
Tabela 2 - Análise Físico-química e composição centesimal da polpa de cupuaçu.....	6
Tabela 3-Tipos de vernizes utilizados em embalagens de conservas alimentícias .....	13
Tabela 4 - Valores atribuídos aos conceitos do teste sensorial aplicado.....	26
Tabela 5- Valores médios obtidos nas avaliações do vácuo e pH.....	33
Tabela 6- Resultados de análises físico-químicas na polpa . .....	33
Tabela 7- Resultados da caracterização inicial das embalagens metálicas .....	36
Tabela 8: Resultados da espectrometria de emissão atômica.....	38
Tabela 9- Evolução da resistência total com o tempo de estocagem. ....	45
Tabela 10 – Resultado das análises microbiológicas realizadas na polpa de cupuaçu .....	54

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

A-área da amostra	[m <sup>2</sup> ]
C <sub>dl</sub> – capacitância da dupla camada	[F]
C <sub>c</sub> – capacitância do revestimento	[F]
E- potencial	[V]
F- frequência	[Hz]
I - corrente	[A]
i – densidade de corrente	[A.cm <sup>-2</sup> ]
R <sub>1</sub> . resistência do revestimento	[Ω]
R <sub>2</sub> - resistência à transferência de carga em 180 dias de estocagem	[Ω]
R <sub>3</sub> - resistência à transferência de carga após 180 dias de estocagem	[Ω]
R <sub>T</sub> - resistência total	[Ω]
Z- impedância	[Ω]

### *Letras Gregas*

ω- frequência angular	[rad]
Φ-ângulo de fase	[°]

### *Siglas*

**CPE**- Elemento de fase constante

**EIE**- Espetroscopia de impedância eletroquímica

**MEV**- Microscópio Eletrônico de Varredura

# Capítulo 1

## Introdução

Há alguns anos foi comercializada na cidade de Belém-Pa, a polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), em embalagens metálicas revestidas. Após algum tempo, verificou-se que o produto foi retirado do mercado, sendo o estado do Pará um produtor em potencial do fruto tornou-se interessante o estudo de alternativas de conservação, utilizando-se embalagens metálicas pela praticidade de seu transporte, visando o desenvolvimento da comercialização da polpa. Foi solicitado a algumas empresas nacionais do setor de embalagem a doação de latas em folha-de-flandres para que o estudo fosse realizado. Após serem informadas as características do pH e acidez uma empresa do estado de São Paulo forneceu 50 latas, com revestimento polimérico sem a especificação do mesmo. Estudou-se o processamento da polpa de cupuaçu pasteurizada em embalagens metálicas, assim como o acompanhamento da vida de prateleira do produto, através de análises físicas, físico-químicas, microbiológicas e sensoriais da polpa. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar aspectos da interação embalagem/produto, visando à correlação entre os teores de ferro e estanho que se dissolvem no produto e as características protetoras do verniz.

No decorrer do estudo houve interesse em avaliar outros tipos de revestimento, pois com revestimentos diferentes, poderíamos ter mais informações a respeito das embalagens. Um projeto que envolveu além da Unicamp, a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de alimentos USP (Campus de Pirassununga), o Instituto de Tecnologia de Alimentos e a Universidade Federal do Pará, foi elaborado para que pudéssemos obter recursos que nos proporcionassem a obtenção

de embalagens com outro tipo de revestimento, no intuito da avaliação da adequação de um tipo de embalagem metálica aos produtos de cupuaçu.

Embora pesquisas estejam continuamente desenvolvendo novas espécies de embalagens, as latas preenchem com eficiência as funções básicas, contendo o alimento e protegendo-o dos fatores extrínsecos que diminuem a vida de prateleira durante a estocagem, resguardando seu conteúdo de fatores como: oxigênio, luz e microrganismos.

Em decorrência do contato embalagem/produto alimentício, a hipótese da interação entre os meios deve ser observada. Em alimentos ácidos a interação caracteriza-se pela dissolução dos metais que constituem a embalagem, principalmente ferro e estanho provenientes da folha-de-flandres e pela evolução de hidrogênio, o que poderá estabelecer um processo corrosivo.

Visto que, na literatura não existem dados referentes às propriedades resultantes da interação cupuaçu e folha-de-flandres, foi feito um estudo comparativo com um produto de cupuaçu na forma de doce, acondicionado em embalagens metálicas revestidas internamente com resina epóxi-fenólica, amplamente utilizadas como revestimento em produtos alimentícios, que foram adquiridas com recursos do CNPq através do processo (472039/2006-7) relativo ao Projeto de pesquisa aprovado no edital Universal, “Estudo da interação produto / embalagem metálica aplicada a doce de cupuaçu” o qual fomos contemplados, com a participação das instituições citadas anteriormente.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão sobre o fruto do cupuaçu e posteriormente, revisões das embalagens metálicas, da técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), assim como a metodologia utilizada ao longo da pesquisa e os resultados e conclusões obtidos referentes aos 300 dias de vida de prateleira do produto acondicionado em embalagens em folha-de-flandres revestidas.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)

O cupuaçu é encontrado espontaneamente na parte sul e sudoeste do Pará e na pré – Amazônia maranhense e em estado silvestre, somente nas florestas tropicais úmidas de terra firme. É uma das frutas mais populares da Amazônia. De sua polpa podem ser elaborados sorvetes, sucos, compotas, geléias, licores iogurtes e diversos outros doces. Das sementes pode-se fazer chocolate e extrair um tipo de gordura de alta digestibilidade, (CALZAVARA, 1987; VENTURIERI, 1993).

A área cultivada no estado do Pará é de 1.289 hectares, com produção em torno de 8.227,6 Toneladas de frutos correspondendo a 1.807 Toneladas de polpa de cupuaçu. O gênero *theobroma* apresenta 22 espécies todas originadas na América Tropical. Na Amazônia brasileira são encontradas as espécies: *T. cacao*, *T. camargoanum*, *T. bicolor*, *T. grandiflorum*, *T. microcarpum*, *T. obovatum*, *T. speciosum*, *T. subcanum* e *T. silvestre*. A espécie *T. caçã* é a mais cultivada e *T. grandiflorum* a que apresenta o fruto de maior tamanho (DA SILVA, 1996; HOMMA, 1996).

O fruto é do tipo drupáceo, de forma elipsóide e extremidades arredondadas, de comprimento variando entre 12 e 25 cm, com diâmetro entre 10 e 12 cm. Seu peso situa-se entre 0,5 a 4,9 Kg, em média 1,5 Kg. O epicarpo (casca) é rígido e lenhoso, recoberto por uma camada pulverulenta de coloração ferruginosa que se desprende quando manipulada, expondo a epiderme (pele) de coloração verde. A casca também é constituída do meso-endocarpo (camada mais

interior), de cor branco-amarelada com aproximadamente sete mm de espessura. As sementes, cujo número médio é de aproximadamente 32 unidades, variando entre 9 a 62 unidades por fruto, são superpostas em fileiras verticais e envolvidas por uma espessa polpa branco-amarelo, de sabor acidulado e aroma agradável (VILLACHIA, 1996).

As Figuras 1 e 2 apresentam fotos da árvore e do fruto cupuaçu.



**Figura 1-** Foto da árvore do cupuaçu



**Figura 2-** Foto do Cupuaçu

As variações climáticas influenciam no desenvolvimento da espécie. Nas áreas de ocorrência natural, a temperatura média varia entre 21,6 e 27,5 ° C, a umidade relativa entre 64 a

93% e as precipitações anuais ocorrem de 1.900 a 3.100 mm. Estudos mostram que, em regiões de clima subúmido ao superúmido com chuvas anuais superiores a 1.800 mm e temperatura média anual superior a 22° C o cultivo racional tem tido bom desempenho. O cupuaçuzeiro desenvolve-se tanto em áreas de terra firme como em área de várzeas altas (MÜLLER, 1995; VILLACHIA, 1996).

A Tabela 1 apresenta o rendimento do cupuaçu segundo diversos autores.

**Tabela 1-** Composição centesimal do cupuaçu (Venturieri 1993).

Componentes	Autores							Média
	1972**	1978*	1980*	1981*	1984**	1989*	1990**	
Casca	46,47	42,00	37,50	44,40	46,03	46,03	49,02	43,40
Polpa	36,79	40,00	45,50	38,40	36,38	38,54	33,82	38,49
Sementes	16,74	18,00	18,00	17,20	18,95	19,54	14,93	17,19

SANTOS & CONDURU (1972); BARBOSA (1978); CHAAR (1980); OLIVEIRA (1981); CALZAVARRA (1984); MIRANDA (1989); VENTURIERI (1990) Despolpados manualmente\*, Despolpado mecanicamente\*\*

Jesus, Oliveira e Souza (2002) citam que as frutas amazônicas em sua maioria exibem um aroma marcante e suas polpas apresentam baixos valores de pH, entre elas o cupuaçu. O fator pH é significativo para a determinação do tratamento térmico empregado no processamento de um alimento pois uma matéria-prima ácida com pH abaixo de 4,5 se usada para elaborar um produto, apenas a pasteurização ( $T \leq 100^{\circ}\text{C}$ ;  $t \sim 15$  a 40 min) se faz necessária para manter sua sanidade, uma vez que se elimina a toxina do *clostridium botulinum*. Se de certa maneira o pH baixo facilita o tratamento térmico, reduzindo o custo, por outro poderá propiciar a interação alimento embalagem metálica. O pH do cupuaçu encontra-se na faixa entre 2,70 a 3,24 nas polpas *in natura* e 3,12 a 3,75 em polpas congeladas.

A descrição físico-química do fruto do cupuaçuzeiro é apresentada a seguir na Tabela 2.

**Tabela 2** - Análise físico-química e composição centesimal da polpa de cupuaçu BARBOSA *et al.* (1978); CHAAR (1980); OLIVEIRA (1981); IBGE (1981); GONDIM *et.al* (2001).

	<b>Barbosa (1978)</b>	<b>Chaar (1980)</b>	<b>Oliveira (1981)</b>	<b>IBGE (1981)</b>	<b>Rocha Neto et. al (1999)</b>
Acidez (% de ácido cítrico)	2,15	2,35	2,0	-	2,15
° Brix	10,08	10,05	10,8	-	-
pH	3,3	3,6	3,2	-	3,3
Pectina (mg/100 g)	390,0	703,0	850,0	-	390,00
Umidade (%)	89,0	86,84	87,80	81,3	89,0
Proteínas (%)	-	1,9	1,55	1,7	-
Gorduras (%)	-	0,48	0,65	1,6	
Cinzas (%)	0,67	0,73	0,81	0,7	0,67
Fibras	-	1,79	1,89	0,5	-
Fósforo (mg/100 g)	-	-	-	-	310,00
Cálcio (mg/100 g)	-	-	-	-	40,00
Vit. C (mg/100 g)	-	-	-	-	23,00

De maneira geral há concordância entre os autores nos dados citados, porém Chaar (1980) e Oliveira (1981), encontrou valores superiores para a pectina. Também é notada a presença de fósforo além de cálcio e vitamina C.

## 2.2 Embalagem Metálica

As embalagens metálicas proporcionam vida de prateleira mais longa, sendo direcionadas a alimentos prontos ou semiprocessados, como os molhos de tomate, pescados e vegetais em conserva, muitos dos quais devem manter suas características organolépticas sensoriais e microbiológicas por até dois anos. Para tanto, as superfícies interna e externa requerem proteção adequada.

Apesar do uso crescente de novos materiais alternativos na indústria de alimentos, tais como o alumínio e a folha de aço cromado, a folha de flandres continua sendo usada em mais de 80% da produção de alimentos enlatados (CATALÁ et al. 1998).

As latas de folhas de flandres, utilizadas na embalagem de alimentos são formadas a partir de um substrato metálico composto por uma base de aço que foi submetida a um tratamento de superfície, produzindo uma fina camada de  $\text{FeSn}_2$ , uma camada de estanho e uma camada de óxido de estanho. A chapa é revestida com material que pode ser um polímero apropriado para alimentos, posteriormente transformado em latas, pela formação de um corpo soldado nas dimensões desejadas. Quando o produto é acondicionado, a embalagem é selada e encaminhada a um tratamento térmico (DANTAS et al.1996).

Três tipos de aços caracterizados por L, MC e MR, com diferentes composições químicas, são utilizados na fabricação de latas. O tipo L possui valores pequenos e controlados de elementos como fósforo, silício, cobre, níquel e molibdênio, sendo indicadas para produtos altamente corrosivos. O tipo MC é um aço refosforizado com alta resistência mecânica, mas baixa resistência a corrosão. O tipo MR tem elementos residuais semelhantes ao tipo L com índices menores do elemento fósforo, sendo indicado para produtos moderadamente corrosivos. Estes tipos de aços são resistentes à corrosão e utilizados normalmente para um longo período de vida de prateleira (MANNHEIM E PASSY, 1982).

Os materiais metálicos não devem conter mais de 1% de impurezas constituídas por chumbo, arsênio, cádmio, mercúrio, antimônio e cobre, considerados em conjunto. O limite individual de arsênio, mercúrio e chumbo não deve ser maior do que 0,01%. (<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B16118-1-0%5D.PDF> ).

Em relação aos potenciais de redução padrão do ferro ( $\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}$ )  $E^0 = -0,44\text{V}$  e do estanho ( $\text{Sn}/\text{Sn}^{+2}$ )  $E^0 = -0,136\text{V}$ , elementos presentes na folha-de-flandres, quando em contato com alimentos o ferro deveria atuar como anodo da pilha galvânica formada por ser o metal mais eletronegativo, enquanto o estanho deveria atuar como catodo. Porém é observado em muitos produtos alimentícios, principalmente os de origem vegetal, quando acondicionados em latas sem revestimento polimérico (latas brancas), que ocorre uma inversão de polaridade entre os metais, passando o estanho a ser o anodo de sacrifício, protegendo o aço. Esta inversão de polaridade é à base da proteção eletroquímica do ferro e a elevada resistência à corrosão da folha-de-flandres (FARIAS, 1989).

Os potenciais do estanho, do aço e da liga ferro e estanho e suas posições relativas são influenciadas pela concentração de íons, pH da solução e presença de substâncias adsorvidas na superfície dos materiais. A concentração dos íons de estanho está determinada pela força complexante e concentração de alguns ânions dos ácidos orgânicos comumente encontrados nos alimentos (DANTAS, 1999 apud WILLEY,1972).

Quando o estanho atua protetivamente, a corrosão do aço é suprimida e a reação de corrosão resulta na perda de pequenas taxas de estanho, o que não se torna um problema se for considerada uma grande área de revestimento de estanho e uma pequena área catódica (poros). Por outro lado, quando o estanho não pode atuar como barreira protetiva, a relação de área catódica/anódica é grande, o ferro nas áreas do aço exposto se dissolve e a corrosão por pite pode ocorrer, promovendo falhas na embalagem. Para latas envernizadas, quando o verniz usado não produz uma ação efetiva de barreira, a corrosão da embalagem metálica depende da interação eletroquímica entre o estanho e o produto embalado (CALDERON e BUITAGO, 2007).

O crescimento de SnO ortorrômbico durante a cura de vernizes aplicados em folhas-de-flandres promove a boa aderência do revestimento; nas folhas-de-flandres cujas características do filme de passivação levam ao crescimento de outros tipos de óxidos de estanho,  $\alpha$ -SnO ou SnO<sub>2</sub>, a aderência do revestimento orgânico é ruim (DANTAS, 1999 apud TAKANO E WATANABE,1980).

A espessura das folhas metálicas influencia significativamente as propriedades mecânicas do material. Ao longo do tempo têm-se modificado nacional e internacionalmente visando, entre outras coisas, a redução do custo desses materiais (DANTAS *et al.*, 1996).

O aço pode representar até 80% do custo da embalagem e qualquer redução de espessura da chapa representa economia.

Pesquisas têm-se desenvolvido a procura de revestimentos adequados na busca de maior economia e qualidade.

Saron *et al.* (2006), estudou a redução da camada de estanho em embalagens metálicas envernizadas internamente em folha-de-flandres no acondicionamento de suco de maracujá e mostrou um desempenho satisfatório para o produto em 12 meses, indicando a viabilidade da

redução da camada de estanho. No Brasil a legislação não autoriza o uso de embalagens metálicas envernizadas internamente em folhas de flandres com camadas de estanho inferiores a  $2,8 \text{ g/m}^2$ . A faixa mais comum da camada de estanho em latas destinadas aos alimentos encontra-se entre  $2,8$  e  $11,2 \text{ g/m}^2$  (MANNHEIM e PASSY, 1982).

Fernandes (1982) menciona que a acidez do produto enlatado é evidentemente um fator decisivo em seu comportamento frente à folha de flandres; uma vez que a corrosão é um fenômeno eletroquímico de interação de dois metais diferentes em solução ácida. Outros estudos demonstraram que a velocidade de corrosão aumenta com o abaixamento do pH para produtos de pH menor que 4,0.

Dantas (1999) cita que não há proporcionalidade direta entre a acidez do alimento e a agressividade entre os materiais metálicos, mas esta variação está ligada a fatores como a natureza do ácido orgânico envolvido, pois de acordo com os ânions complexantes presentes, os potenciais dos metais constituintes da embalagem assumem diferentes posições relativas favorecendo o mecanismo do processo de corrosão interna da embalagem.

A indústria de embalagens metálicas tem pesquisado revestimentos orgânicos para melhorar a proteção interna, evitando a corrosão do metal e a provável interação do alimento com as embalagens. A utilização de solventes à base de água, para revestimentos internos objetivando satisfazer a legislação ambiental e redução de custos tem-se desenvolvido nos últimos anos (WHITE, 1999). No caso dos alimentos, os revestimentos utilizados em embalagens precisam ser aprovados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

A partir da utilização de latas revestidas internamente, a interação alimento/embalagem se dá principalmente através de descontinuidades do revestimento, passando a ser de interesse o monitoramento de teores de ferro e estanho dissolvidos no alimento. O ferro poderá participar de reações que alteram a cor de determinados alimentos, alterando o sabor característico do produto ao conferir-lhe sabor metálico.

Em termos de legislação não há limites para a concentração de ferro em alimentos, porém um elevado teor de ferro pode causar alterações de sabor sugerindo sabor metálico assim como o escurecimento em determinados produtos. Quanto ao estanho, a legislação brasileira permite um

limite máximo de 250 ppm para vários tipos de alimentos (Brasil, 1965). Embora o estanho não seja considerado um metal perigoso, uma grande quantidade desse elemento pode produzir distúrbios digestivos (CATALÁ et al.,1998).

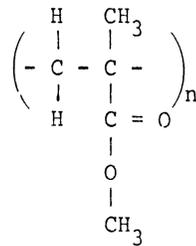
Um ponto crítico na lata é observado na região da eletrosolda, onde o aço da folha-de-flandres se encontra mais exposto, devido à remoção parcial do estanho pelo fio de cobre e seu descolamento para as adjacências devido à temperatura e pressão aplicadas no processo de soldagem. Esta etapa faz com que grande parte do estanho da folha-de-flandres seja removido. Além disso, a estrutura da eletrosolda, que apresenta um desnível na espessura, torna-a difícil ser recoberta totalmente com vernizes líquidos.  
<http://www.quimica.com.br/revista/qd415/tintas2.htm>.

Os processos que ocorrem na superfície metal/revestimento/eletrolito são variados e de natureza diferente, por exemplo: reações eletroquímicas, químicas, adsorção e reações intermediárias. As propriedades dielétricas dos revestimentos são altamente apreciadas, devido sua inércia química em diferentes condições de agressividade e temperatura. A presença de um revestimento orgânico torna o sistema mais complexo, pois são introduzidas propriedades elétricas e eletroquímicas do revestimento, semelhante ao comportamento dielétrico, resistência iônica e efeitos de barreira contra a difusão de espécies químicas.

A taxa de corrosão de um metal protegido por um revestimento orgânico está relacionada ao transporte de espécies iônicas através do revestimento, processos de transferência de carga na interface metal-revestimento, à delaminação e alterações na composição da matriz orgânica. O desempenho de um metal revestido depende do material polimérico, da porosidade, da adesão interfacial, do ambiente, assim como da integridade, espessura e composição do revestimento, (BELLUCCE et al. 1996). Em um sistema metálico revestido por um polímero os produtos de corrosão formados exercem uma tensão sob a película do revestimento, provocando a sua ruptura, aumentando o número de defeitos, com conseqüente diminuição na resistência dos poros do revestimento avaliado.

Um tipo de verniz utilizado como revestimento interno de embalagens metálicas é o verniz acrílico, que são ésteres do ácido poliacrílico ou polimetacrílico, Figura 3 que oferecem

boa resistência química às temperaturas de esterilização e são usualmente pigmentados com carga mineral que lhes confere a coloração branca com aspecto cerâmico, que no interior das latas fornecem um aspecto atrativo. Em geral, quando as paredes da lata são retas e paralelas, é recomendado esmalte de base branco feito com acrílico. Desenhos mais complicados exigem tintas à base de poliéster. (<http://www.quimica.com.br/revista/qd415/tintas2.htm>).



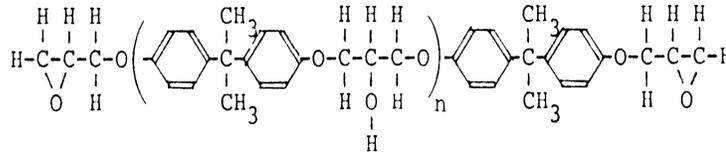
**Figura 3**-Estrutura do poli(metil metacrilato)  
Fonte: LOBO e NUNES (2007)

Montanari et al. (1996) cita que um revestimento acrílico com pigmentos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), apresenta boa flexibilidade e aderência, mas têm sua capacidade de resistência reduzida frente aos processos tecnológicos muitas vezes empregados na elaboração do produto.

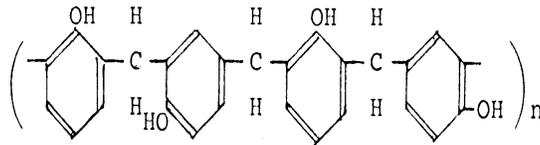
Os revestimentos epóxi-fenólicos, também muito usados em embalagens alimentícias combinam altos graus de flexibilidade e adesão com resistência química (THIERY e AMIRUNDI, 1995). As resinas epóxi são polímeros caracterizados pela presença de grupos epóxi em sua molécula, além de outros grupos funcionais.

As resinas epóxi apresentam elevada aderência devido à presença de grupos polares, elevada flexibilidade em razão de sua estrutura linear não-reticulada e boa resistência química. Esse tipo de revestimento tem grande aplicação pela facilidade de se combinar com outros tipos de resinas ou produtos, como as resinas fenólicas, produzindo as resinas epóxi fenólicas (ANJOS, 1998).

As Figuras 4 e 5 mostram as estruturas das resinas epóxi e resinas fenólicas respectivamente.



**Figura 4-** Estrutura da resina epóxi  
 Fonte: LOBO e NUNES (2007)



**Figura 5-** Estrutura da resina fenólica  
 Fonte: LOBO e NUNES (2007)

Os vernizes epóxi-fenólicos associam características desejáveis às necessidades das embalagens metálicas revestidas como: excelente resistência mecânica, boa flexibilidade e adesão, boa resistência ao escoamento podendo ser aplicado em varias superfícies de folhas.

A Tabela 3 apresenta alguns tipos de verniz utilizados como revestimento na indústria alimentícia.

**Tabela 3-**Características de vernizes utilizados em embalagens metálicas para conservas alimentícias (ANJOS, 1989)

<i>Tipos de verniz</i>	Acrílico	Epóxi amina	Epoxi fenólico	Epoxifenólico com óxido de zinco ou pó de alumínio	Óleo resinosos	Óleo resinoso com oxido de zinco (verniz C)	Fenólico	Polibutadieno	Vinílico
Não transfere Sabor/odor	Regular	Bom	M. Bom	Bom	Regular	Bom	Ruim	Regular	M.Bom
Flexibilidade	Bom	M. Bom	M.Bom	Bom	Bom	Bom	Ruim	Ruim	Bom
Aderência	Regular	M. Bom	M.Bom	Bom	Bom	Bom	Regular	Bom	Regular
Resistência à Esterilização	Bom	M. Bom	M.Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Bom	Ruim
Resistência a ácidos	Bom	Bom	M.Bom	Bom	Bom	Ruim	M.Bom	M.Bom	Bom
Resistência ao processo de soldas	Bom	Bom	Bom	Bom	Regular	Regular	Bom	Bom	Bom
Custo	Alto	Alto	Alto	Alto	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo
Condições de cura(°C/min)	200/10	200/10	200/15	200/ 15	200/ 10	200 /15	100 /15	Variável	200/ 10

Na Tabela 3 pode ser observado que o verniz acrílico apresenta em termos de adesão um conceito regular enquanto que na resina epóxi fenólica a aderência é considerada muito boa, estas características quando combinadas ao desempenho da resina em relação ao caráter ácido de um alimento associadas à maneira como são aplicadas ao substrato metálico influenciam nas características protetivas do revestimento.

### 2.3 Técnicas eletroquímicas para a avaliação dos revestimentos orgânicos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido utilizada na investigação do comportamento de revestimentos metálicos poliméricos em contato com sistemas eletroquímicos diversos, mostrando-se capaz de indicar importantes propriedades (BUTTREY et al., 1999). A técnica permite avaliar diferentes fenômenos relacionados à qualidade de revestimentos, analisando propriedades da interface metal-revestimento a partir de um circuito elétrico equivalente representando áreas intactas e defeituosas no revestimento (MONTANARI, 1988).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta através da qual podem ser avaliados parâmetros que podem informar a maneira como o revestimento se

comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo. Uma vantagem é permitir que a análise seja mais rápida, uma vez que as técnicas clássicas como a câmara de umidade e nevoa salina, embora sejam considerados ensaios importantes, por serem acelerados, apresentam alguns problemas como: duração dos testes e uma correlação nem sempre eficiente quanto ao desempenho do revestimento. A técnica minimiza o tempo entre o desenvolvimento de um novo revestimento e sua implementação comercial, (WESTING et al. 1993; BELLUCCI et al. 1996; WHITE 1999; BUTTREY et al. 1999).

O conceito de impedância eletroquímica foi primeiramente introduzido por Oliver Heaviside na década de 1880, posteriormente desenvolvido e representado no campo complexo por A.E. Kennelly e C.P. Steinmetz. O fundamento da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) consiste em avaliar respostas a um sistema constituído de uma resistência e componentes reativos (capacitivo e/ou indutivo), ao qual uma voltagem senoidal com determinada frequência é aplicada. Medidas de impedância são obtidas a partir de uma perturbação na voltagem avaliada na interface metal eletrólito. Para a maioria das interfaces eletrodo-eletrólito, a voltagem é medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, incluindo a queda ôhmica. A impedância pode ser definida para qualquer sistema químico caracterizado por uma relação corrente-potencial em estado estacionário (MACDONALD, 1976).

A partir da análise de experimentos que utilizam a corrente alternada aplicada ao corpo de prova contendo o revestimento em estudo a técnica conduz à avaliação da impedância eletroquímica que poderá informar a qualidade protetora de revestimentos.

Uma contribuição do método da impedância eletroquímica em relação à corrente contínua é a possibilidade de serem utilizadas amplitudes de baixa excitação, que causam somente perturbações mínimas ao sistema de ensaio eletroquímico, aumentando a precisão da técnica de medição e mantendo a linearidade do sistema. A técnica tem sido usada com sucesso na avaliação do comportamento em relação à corrosão dos revestimentos poliméricos. Estes revestimentos orgânicos atuando como barreira, são utilizados em embalagens metálicas para minimizar as reações de interação entre o produto envasado e o metal base (MANNHEIM, 1982).

Através da técnica a deterioração do revestimento pode ser avaliada a partir de mudanças produzidas nos diagramas de impedância, pelo aparecimento de fenômenos de superfície como defeitos ou poros, delaminação da interface metal/revestimento e absorção de água (DAMBORENEA e CONDE, 2002).

A capacitância do revestimento é uma medida frequentemente usada entre os parâmetros elétricos para caracterizar revestimentos, que pode ser obtida por medidas de impedância eletroquímica (BONORA et al., 1996).

A vantagem de usar a capacitância como parâmetro do comportamento do revestimento é que ela pode ser determinada durante o período de exposição do corpo de prova às condições de ensaio, relacionando em escala microscópica numerosas características do revestimento. A desvantagem é que ela não fornece indicação do que ocorre sob a película ou seja, no metal. A capacitância só dá uma indicação do estado do revestimento e os riscos de corrosão (THIERRY e AMIRUNDI, 1995).

KERN et al.(1999), relacionam a resistência dos poros como um elemento comumente usado na análise da capacidade protetiva de revestimentos, embora apresente a desvantagem de não esclarecer a distinção entre as variações de resistividade no revestimento devido sua aplicação e a resistividade da superfície livre do metal. A superfície livre poderia estar também relacionada às condições de fabricação da lata, assim como às interações da água intrínseca ao alimento, interagindo durante o tratamento térmico utilizado no processo de elaboração do produto enlatado, que se estende durante a estocagem. É observado que fatores como a deformação do substrato metálico e tratamento térmico como a esterilização, levam ao enfraquecimento na interface metal/revestimento e induzem a defeitos na embalagem. A permeabilidade de água pode causar a formação de bolhas sob o revestimento, o que levaria a aceleração de processos corrosivos e também à perda de aderência do revestimento ao substrato metálico.

A penetração de água no revestimento é um fator que afeta não somente os valores da resistência do filme polimérico como também modifica as propriedades dielétricas do revestimento orgânico, causando o aumento nos valores da capacitância (BETHENCOURT et al., 2003).

Montanari (1998) cita que medidas da capacitância elétrica sozinha não podem determinar o comportamento do revestimento e que esta deve estar associada às análises de fatores como a troca na constante dielétrica do filme, devido à absorção de água, concentrações de íons Fe, Cr entre outros, mas a capacitância é um bom indicador da análise de imperfeições. Valores de capacitância maiores que  $10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup> são indicativos da formação de produtos de corrosão. Estudos realizados com revestimentos destinados ao acondicionamento de alimentos mostraram este valor para um grande número de espécies analisadas.

Vários autores admitem que a impedância total seja um compromisso entre áreas com poros e áreas sem poros e seus circuitos caracterizam-se por múltiplas constantes de tempo (MARGARIT, 1999).

Altos valores no módulo de impedância ( $|z| > 10^7$ ) e ângulo de fase ( $\phi > 45^\circ$ ) são encontrados em revestimentos que apresentam boas ou excelentes propriedades protetivas, quando aplicadas em substratos metálicos. Quanto mais tempo estes valores permanecerem durante o período avaliado no sistema em estudo, mais efetiva é a proteção do revestimento contra os processos corrosivos (BELLUCCE et al.,1996).

Uma forma de interpretar os dados obtidos através da técnica de impedância eletroquímica consiste em ajustar os resultados a um circuito elétrico equivalente. A interpretação física de distribuição de elementos em um circuito equivalente apresenta duas caracterizações importantes para um sistema real de extensão finita. A primeira é associada a processos não locais, como a difusão que pode ocorrer até em meios completamente homogêneos, onde a distribuição de cargas é a mesma em toda a região. A segunda representada por um elemento de fase constante (CPE), originário das propriedades microscópicas intrínsecas do material, como a desuniformidade das paredes do eletrodo, variações na composição química e absorção de fases (MACDONALD, 1976).

A expressão da impedância para um CPE (Constant Phase Element) em substituição aos componentes clássico R, L e C é apresentada da seguinte forma.

$$Z = \frac{I}{Y_0} (j\omega)^{-n}$$

Equação 1.0

Onde:

$Z$  é a impedância do CPE,  $Y_0$  e  $n$  são parâmetros de ajuste  $-1 \leq n \leq 1$ . Dependendo do valor de  $n$ , o CPE pode representar uma bobina ( $n=-1$ ), um resistor ( $n=0$ ), uma impedância de Warburg ( $n=1/2$ ) ou um capacitor ( $n=1$ ).

O uso do CPE em lugar de um capacitor possibilita a análise do desvio do comportamento do polímero de um comportamento capacitivo ideal, fornecendo mais detalhes sobre as propriedades dielétricas não ideais do revestimento, assim como, o início de um processo corrosivo sob o revestimento, pode também ser avaliado a partir de mudanças nos valores do CPE (WESTING et al., 1993).

Embora a representação através de circuitos equivalentes seja uma forma de avaliar o fenômeno que está ocorrendo através de uma representação gráfica, duas limitações importantes na associação de um circuito equivalente devem ser observadas. O efeito da geometria sobre a distribuição de corrente e a influência da frequência em algumas propriedades eletroquímicas, como a condutividade e a capacitância da interface que muitas vezes são avaliadas como fatores independentes da frequência, mas já mostraram desvios significantes no comportamento com relação à frequência (MACDONALD, 1976).

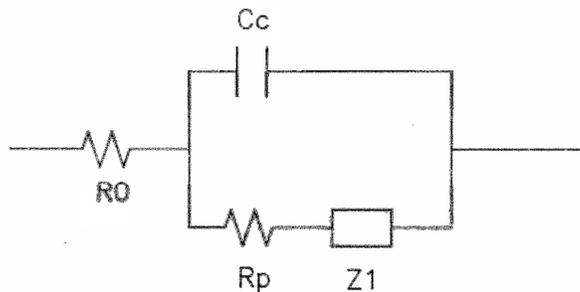
De uma maneira geral um circuito equivalente deve ser avaliado como uma ferramenta para a obtenção de parâmetros elétricos, que caracterizam um metal revestido (MARGARITE, 1999).

O principal problema em usar circuitos equivalentes é decidir qual o circuito equivalente específico, dentre várias possibilidades, representa o sistema em estudo. Um circuito equivalente envolvendo três ou mais elementos pode algumas vezes ser rearranjado de várias maneiras e ainda produzir exatamente a mesma impedância (THIERRY e AMIRUNDI, 1995).

### 2.3.1 Tipos de Circuitos Utilizados para Sistemas Revestidos com Película Orgânica

Os estudos de Jessop et al. (1996) mostram que análises de impedância permitem avaliar quantitativamente e qualitativamente vários fenômenos, tais como a absorção de água pelo revestimento e a corrosão do substrato. Este sistema todo pode ser representado por um circuito elétrico equivalente onde cada elemento representa propriedades do sistema, a partir dos quais os dados experimentais são ajustados por métodos matemáticos adequados.

Para um sistema composto de um metal revestido com película orgânica o circuito abaixo mostrado na Figura 6 pode representar o processo avaliado.



**Figura 6-** Representação geral de um circuito elétrico equivalente.

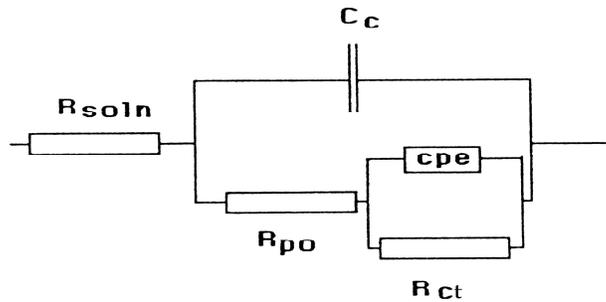
Fonte: Williams, J.; Jessop, K. (1996)

Onde:

$R_0$ : resistência do eletrólito;  $C_c$ : capacitância do revestimento,  $R_p$ : resistência do revestimento,  $Z_1$ : representa a resistência à transferência de carga e a capacitância da interface metal/revestimento.

Para um processo onde a difusão está sendo controlada,  $Z_1$  pode representar o processo difusivo que está ocorrendo.

No circuito mostrado na Figura 7, é introduzido um CPE (Constant Phase Element) em substituição aos componentes clássicos para a representação de um sistema constituído por um metal revestido com um polímero.



**Figura 7-** Circuito equivalente para um metal com revestimento orgânico.  
 Fonte: Kending, et al. (1996)

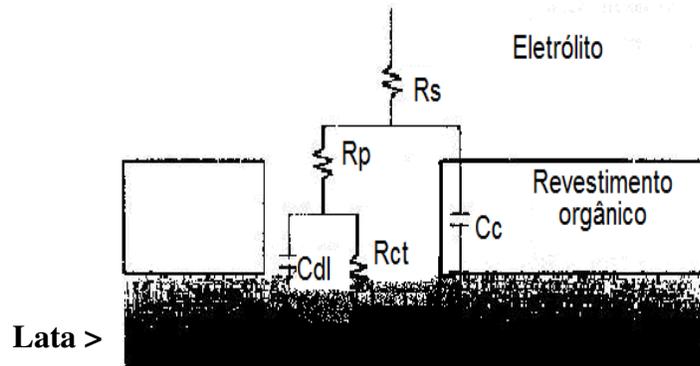
Onde:

$C_c$  é a Capacitância do revestimento,  $R_p$ ; Resistência do poro,  $R_{ct}$ : Resistência à transferência de carga,  $R_{soln}$ : Resistência do eletrólito,  $C_{pe}$ : Capacitância não ideal da interface do revestimento saturado com eletrólito e o metal

Montanari et al. (1996) estudaram a interação produto/embalagem na estocagem da polpa de tomates em latas de aço (TP) e latas sem estanhamento (TFS) revestidas, utilizando a técnica de impedância eletroquímica (EIE). O comportamento interativo entre embalagem/alimento foi observado através das análises de aderência, porosidade, propriedades físico-químicas e mecânicas. Foi verificado que a interação embalagem/alimento é dependente de um conjunto de fatores influentes desde a fabricação da lata a aplicação e a espessura do revestimento, condições de armazenamento e propriedades físico-químicas do alimento. A porosidade mostrou ser um fator determinante na avaliação do comportamento do revestimento.

Buttrey, McAlister e McMurray (1996) pesquisaram por quarenta dias o uso da técnica de impedância eletroquímica na avaliação da eficiência de revestimentos do tipo PET e vinílicos em embalagens metálicas para alimentos. Ensaio de espectroscopia de absorção atômica foram empregados para monitorar os teores de ferro dissolvido no produto. A variação na maneira de processar as embalagens pode refletir significativamente nos resultados, sendo considerada a porosidade do revestimento e outros defeitos de fabricação, como a não uniformidade da espessura da camada protetora, fatores importantes no desempenho da embalagem. Foi observado que parâmetros como a resistência dos poros, decrescem com o aumento do processo corrosivo. Inicialmente, nos primeiros 30 dias, é observada a diminuição da resistência em decorrência provavelmente, de processos de hidratação e migração que ocorrem na estrutura do polímero.

Pesquisas relatam que a hidratação através do filme é relativamente rápida, sendo necessários 150 minutos para ser alcançado o estado estacionário. O baixo teor de ferro encontrado ( $< 2\text{ppm}$ ) após seis meses de estocagem foi um parâmetro que ajudou nas conclusões quanto à eficiência do revestimento. A Figura 8 mostra o circuito representativo para o estudo citado.



**Figura 8-** Circuito representativo para o sistema revestimento PET/ embalagem metálica.

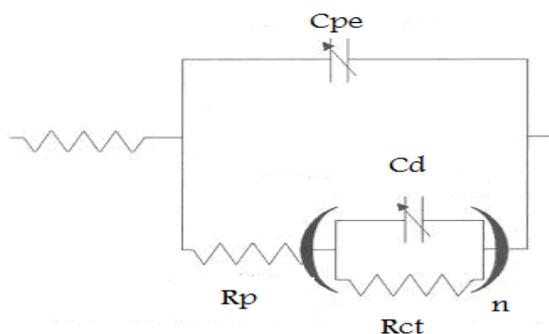
Onde:

$C_c$  é a Capacitância do revestimento,  $C_{dl}$ : Capacitância da dupla camada,  $R_p$ ; Resistência do poro,  $R_{ct}$ : Resistência à transferência de carga,  $R_s$ : Resistência do eletrólito.

Hollaender (1997) avaliou a aplicação do método de impedância eletroquímica na análise de revestimentos utilizados em embalagens de alumínio. O emprego de corrente alternada permite a inclusão de camadas não condutoras que agem como capacitores propiciando informações que poderão indicar perda de adesão, porosidade, peso e redução de espessura da camada protetora entre a embalagem e o alimento. As condições de estocagem e de processo, assim como as propriedades físico-químicas e a estrutura do alimento interagindo com o revestimento e dos adesivos constituintes do revestimento são fatores potenciais à vida de prateleira de um produto enlatado.

White (1999) utilizou a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar, no período de dois meses e meio, a interação de diferentes alimentos acondicionados em embalagens metálicas com revestimentos orgânicos, base solvente e base água. O estudo constou de alimentos obtidos com tempo e temperatura de processos diferentes, além de características específicas. Em relação ao conteúdo de gordura avaliou-se sopa de galinha, quanto ao pH um produto de groselhas negras, quanto a produção de sulfeto de ferro um alimento produzido a

partir de ervilhas. Foi demonstrado que a técnica pode prever o comportamento de revestimentos e que diversos fatores como o binômio tempo x temperatura de processo, a variação na maneira de aplicação do revestimento às embalagens entre outros são fatores que contribuem ao desempenho de revestimentos. Um circuito equivalente mostrado na Figura 9, representou o estudo da avaliação do revestimento estudado.



**Figura 9-** Circuito representativo usado em sistemas alimentícios diferentes.

Onde:

$C_d$  é a Capacitância da dupla camada,  $R_p$ ; Resistência do poro,  $R_{ct}$ : Resistência à transferência de carga,  $C_{pe}$ : Elemento de fase constante,  $n$ : é o número de circuitos assumidos no sistema.

Farias (2000) observou o desempenho de latas de folha-de-flandres através da técnica de impedância eletroquímica na estocagem de palmito de pupunha (*Bactris gasipaes*) e mostrou algumas diferenças no grau de corrosão e no teor de ferro no produto ao final do estudo. Fatores como o estanhamento da lata durante o processo de fabricação, tipo, peso e qualidade da camada de verniz aplicada foram considerados relevantes quanto ao processo corrosivo durante a estocagem.

## Capítulo 3

### Parte Experimental

A parte experimental constou inicialmente do processamento e acondicionamento da polpa de cupuaçu pasteurizada em embalagens metálicas de três peças (tampa, corpo e fundo), revestidas internamente. A etapa seguinte constou do monitoramento e caracterização da polpa através de análises físico-químicas, microbiológicas e sensoriais e da caracterização das embalagens através de métodos físicos, químicos e eletroquímicos.

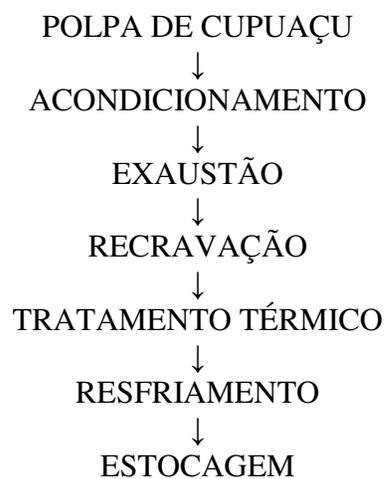
#### 3.1 Processamento da polpa

##### Elaboração da polpa de cupuaçu:

Os frutos foram adquiridos no estado do Pará, em feiras livres na cidade de Santa Izabel. No laboratório da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, houve a higienização, descascamento seguido de despulpamento manual das amêndoas do cupuaçu. Optou-se pelo despulpamento manual para que fosse possível evitar a adição de água à polpa, já que a água é um fator importante no estudo do processo corrosivo. A etapa seguinte constou da desintegração e homogeneização da polpa, realizadas em liquidificador industrial, marca Metalurgia TOMSEN LTDA, com a finalidade de reduzir as dimensões, para facilitar as etapas posteriores. Seguiu-se ao congelamento ( $T = -20^{\circ}\text{C}$ ).

Antes de serem processadas as polpas foram descongeladas em geladeira convencional, por 12 h. Após o descongelamento, retiraram-se amostras da polpa *in natura* para que fossem realizadas as análises físico-químicas e microbiológicas.

A polpa foi processada de acordo com a Figura 10.



**Figura 10-** Processo de obtenção da polpa de cupuaçu

### **Etapas do Processamento**

Acondicionamento:

Foram utilizadas latas sanitárias de três peças (tampa, corpo e fundo), com capacidade para 500 g revestidas internamente fornecidas por uma empresa nacional. Para efeito de controle experimental as amostras foram pesadas em balança analítica. O acondicionamento foi realizado manualmente à temperatura ambiente ( $T= 32^{\circ}\text{C}$ ).

Exaustão:

As latas contendo a polpa de cupuaçu foram colocadas em um banho Maria à  $85^{\circ}\text{C}$  e com um bastão de vidro a polpa foi agitada, tendo-se o cuidado de não permitir a entrada de água para o interior das embalagens, desta forma promoveu-se a retirada parcial de gases oclusos nas fibras do fruto e do ar presente nas embalagens, com o objetivo de diminuir as reações de oxidação e corrosão, além de ajudar a formação do vácuo no interior da embalagem.

Recravação:

As latas foram recravadas em equipamento semi-automático WANKE (Metalúrgica Henrique Wank S /A- Indail, SC).

Tratamento Térmico:

Foi realizado em tacho encamisado FABBE, por imersão dos cestos contendo as embalagens, durante 30 min. à 85°C. Condições necessárias para destruir as células vegetativas de microrganismos deterioradores, como também para otimizar a textura da polpa.

Resfriamento:

Nesta etapa, cestos contendo as embalagens foram imersos em tanques com circulação de água à temperatura ambiente. As embalagens foram resfriadas à 40°C, facilitando a secagem da superfície externa das latas e impedindo o desenvolvimento de termófilos.

Armazenamento:As latas foram codificadas e estocadas à temperatura ambiente (32°C).

### **3.2- Caracterização da polpa**

As análises realizadas na polpa serão descritas a seguir:

#### **3.2.1 Análises físicas e físico-químicas**

##### **3.2.1.1 Determinação do pH**

Determinado potenciométricamente, segundo metodologia descrita nas normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

##### **3.2.1.2 Acidez Total Titulável (ATT)**

Para determinar a acidez da polpa de cupuaçu utilizou-se como titulante o hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N de acordo com as normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

##### **3.2.1.3 Determinação de umidade, proteínas e cinzas**

Seguindo-se as normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).

#### 3.2.1.4 Metais dissolvidos

O monitoramento do teor de ferro e estanho dissolvidos no produto, antes e após o acondicionamento foi avaliado por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES).

#### 3.2.1.5 Análises Microbiológicas:

As análises microbiológicas de coliformes totais, bolores e leveduras, basearam-se na metodologia descrita por VANDERZAN e SPLITTS-TOESSER (1992).

#### 3.2.1.6 Análise sensorial:

O teste sensorial de aceitação foi aplicado em 40 julgadores não selecionados e não treinados de ambos os sexos e várias idades. A amostra da polpa de cupuaçu foi servida em forma de néctar (produto elaborado com a adição de água e açúcar). Cada consumidor após provar a amostra indicou o grau de aceitabilidade, preenchendo um modelo de ficha com escala hedônica de sete pontos (NEWELL e MacFARLANE, 1987).

As amostras do néctar de cupuaçu foram servidas em copos descartáveis de 50 mL, devidamente codificadas. Cada consumidor após provar a amostra, indicou sua aceitação em fichas apresentadas na Figura 11.

<b>ANÁLISE SENSORIAL TESTE DE ACEITAÇÃO</b>	
Nome:.....	Data:
...../...../.....	
Produto:	
Prove a amostra e indique a sua aceitabilidade	
<input type="checkbox"/> Aceitei muito	
<input type="checkbox"/> Aceitei moderadamente	
<input type="checkbox"/> Aceitei pouco	
<input type="checkbox"/> Indiferente	
<input type="checkbox"/> Não aceitei	
<input type="checkbox"/> Não aceitei moderadamente	
<input type="checkbox"/> Não aceitei muito	
Comentários:.....	

**Figura 11-** Ficha do teste de Aceitabilidade Proporcional  
Fonte: Teixeira (1987).

A Tabela 4 mostra a faixa de conceito atribuída pelos julgadores ao produto analisado.

**Tabela 4** - Valores atribuídos aos conceitos do teste sensorial aplicado  
Fonte: Teixeira (1987)

<b>VALORES</b>	<b>CONCEITOS</b>
07	Aceitei muito
06	Aceitei moderadamente
05	Aceitei
04	Indiferente
03	Não aceitei
02	Não aceitei moderadamente
01	Não aceitei muito

### **3.3 Caracterização das embalagens**

Esta etapa constou na determinação do vácuo nas embalagens contendo a polpa de cupuaçu, caracterização das embalagens e do verniz interno aplicado nas latas.

A caracterização da folha -de- flandres e do verniz aplicado às embalagens, foi conduzida no Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA/ITAL, Campinas- Brasil.

#### **3.3.1 Determinação de Vácuo**

O controle do nível do vácuo é um requisito importante para acompanhar as alterações sofridas pelo alimento pelas condições de processamento térmico e armazenamento, como reações de oxidação de gorduras e pigmentos ou crescimento de microorganismo pela presença de oxigênio, desenvolvimento de corrosão com liberação de hidrogênio ou perda de vácuo por falta de hermeticidade (Dantas et al, 1996).

As embalagens acondicionadas a 32 °C foram analisadas por meio de um vacuômetro com faixa de leitura de 0 a 30 polegada de mercúrio adaptado com um dispositivo tipo agulha para perfuração das embalagens.

### **3.3.2 Método coulométrico**

A determinação da camada de estanho foi efetuada no lado interno do corpo das latas pelo método coulométrico, seguindo a norma ASTM 1980; utilizando-se um sistema de potenciostato /galvanostato EG&G modelo 273A, operando por meio do programa EG&G 354. Foram realizadas 3 determinações ( DANTAS *et al*, 1996)

### **3.3.3 Espessura por medida direta**

A espessura do material metálico foi determinada por leitura direta com micrômetro de ponta esférica Mitutoyo, com resolução de 0,001mm, tomando-se 5 medidas em 5 corpos de prova retirados do corpo, tampa e fundo das latas após remoção do verniz.

### **3.3.4 Dureza superficial**

A dureza superficial foi determinada conforme normas ABNT NBR 7407 (1982) e NBR 6671 (1991), utilizando-se um durômetro para ensaio superficial Rockwell, marca Wilson Rockwell, modelo 503S, tomando-se 3 medidas em 3 corpos de prova retirados do corpo das latas após remoção do verniz.

### **3.3.5 Teste de porosidade**

A determinação da porosidade do revestimento interno do corpo/fundo e tampa das latas foi realizada por meio de ensaio eletroquímico em equipamento WACO Enamel Rater Test II, empregando solução de sulfato de sódio a 2% em água destilada. O equipamento dispõe de um eletrodo em aço inoxidável que permite a passagem de corrente elétrica, a qual após 4 segundos passa a ser registrada pelo equipamento, sendo proporcional à área de exposição metálica na embalagem ou na tampa. O equipamento permite também a inversão da polaridade com a finalidade de se localizar as regiões com metal exposto pela emissão de bolhas. Foram realizadas análises em 5 latas com o fundo recravado e respectivas tampas.

### **3.3.6 Determinação do peso seco**

A determinação do peso seco de verniz no revestimento interno do corpo, fundo e tampa das latas foi realizada através do método gravimétrico, utilizando-se balança analítica Mettler, modelo AT 400, com resolução de  $10^{-4}$ g, sendo que a remoção do verniz dos corpos-de-prova foi conduzida por meio de acetona e espátula de osso. Foram realizadas 3 determinações em cada amostra.

### **3.3.7 Teste de aderência**

A avaliação da aderência do verniz externo das tampas foi realizada por meio de ensaio de fita adesiva, conforme descrito na norma ASTM D 3359-02, após traçado de uma grade com 12 riscos (6 por 6) em ângulo reto e separados por 1mm. Utilizou-se a fita adesiva 3M *Scotch premium grade transparent cellophane tape*, código 610-1PK, com 25,4 mm de largura. O grau de aderência foi atribuído baseando-se na escala mostrada na Figura 12, sendo que o destacamento do verniz também foi revelado pela aplicação de solução ácida de sulfato de cobre na folha metálica. Foram efetuadas 3 determinações em cada amostra.

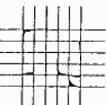
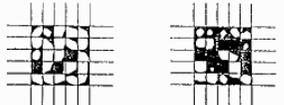
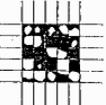
### **3.3.8 Absorção de corantes**

O grau de cura do envernizamento interno no corpo, tampa e fundo das latas foi avaliado pelo método da absorção de corantes empregando-se as soluções de corantes compostos de violeta de metila em etilenoglicol e vermelho de bromopirogalol em metanol. Retira-se o excesso de corante e transfere-se a mancha do corante com jato de acetona para um balão volumétrico de 25 mL juntamente com ácido sulfúrico concentrado antes de completar o volume com acetona. Utilizando um Espectrofotômetro de UV – visível da marca Perkin-Elmer fez-se a leitura de absorbância em 522 nm, usando como referência a acetona.

### **3.3.9 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier**

O envernizamento interno do corpo, tampa e fundo das latas foi identificado por meio de análise direta do filme destacado do substrato com ácido clorídrico concentrado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, na faixa de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ,

utilizando-se um equipamento marca Perkin Elmer modelo FTIR 1600. O acessório utilizado para análise foi de Reflectância Total Atenuada (ATR).

Classificação de resultados de teste de aderência		
Classificação	Porcentagem de área removida	Superfície do corte em grade com seis linhas paralelas e intervalo de aderência em porcentagem
5B	Nenhuma	
4B	Menor que 5%	
3B	5 – 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Maior que 65%	

**Figura 12**-Escala descritiva para avaliação da aderência de verniz por meio de ensaio de fita adesiva ASTM D 3359-02 (2002).

### 3.3.10 Análises eletroquímicas

Serão apresentadas as análises eletroquímicas realizadas nas embalagens contendo a polpa de cupuaçu e nas embalagens revestidas com resina epóxi-fenólica (Apêndice), contendo o doce de cupuaçu.

### 3.3.11 Ensaio de Espectroscopia de impedância eletroquímica na lata contendo a polpa de cupuaçu.

A célula foi montada considerando a lata como eletrodo de trabalho, apresentada na Figura 13 na qual foi introduzida a solução tampão fosfato 0,2 M como eletrólito, o eletrodo de calomelano como referência e o contra eletrodo constou de uma rede de platina em forma cilíndrica vazada, com altura 3,7cm e diâmetro interno 3,2cm. Os ensaios foram realizados em triplicata em potencial de circuito aberto  $E_{\text{corr}} = -0,65 \text{ V}$ , a faixa de frequência variou entre  $10^{-2}$  a  $10^3 \text{ Hz}$ . O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato, modelo PC/750 marca Gamry Instruments, INC. As análises foram realizadas em triplicata, acompanhados nos tempos zero (inicial), 1 dia, 15, 30, 60, 90, 150, 180, 240, 270 e 300 dias de estocagem à temperatura  $32^\circ \text{ C}$ .

Os resultados obtidos foram ajustados através do programa Zview e um circuito elétrico equivalente foi adaptado para avaliar o comportamento do sistema metal /verniz /eletrólito.



**Figura 13-** Foto da célula eletroquímica utilizada na obtenção dos dados de impedância nas embalagens.

### 3.3.12- Ensaio de Espectroscopia de impedância eletroquímica na folha de flandres.

Este ensaio objetivou a elaboração do gráfico Bode ângulo de fase, para o estanho na folha-de-flandres. Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro, contendo os eletrodos de calomelano saturado como eletrodo de referência, a platina sendo o contra eletrodo e uma amostra da lata de  $4\text{cm}^2$  sem revestimento como eletrodo de trabalho, como eletrólito foi usada a

solução tampão fosfato 0,2 M. Os ensaios foram realizados em relação ao potencial de circuito aberto  $E_{oc} = -0,64V$  do material na faixa de frequência de  $10^{-2}$  Hz a  $10^5$  Hz, empregando um sistema potenciostato /galvanostato EG&G Princeton Applied Research 273A, em conjunto com um analisador de frequência Lock-in PAR 5210, controlado pelo programa PowerSine (PAR).

### **3.3.13- Curvas de Tafel**

Este ensaio foi realizado nos tempos zero (inicial), 30 60 e 90 dias de imersão respectivamente, onde o aço (amostra da embalagem sem estanho e sem revestimento orgânico) e a lata (amostra da embalagem com estanho sem revestimento orgânico) atuaram como eletrodo de trabalho. Utilizou-se como célula eletroquímica um béquer de vidro de 200 mL contendo como eletrodo de trabalho uma amostra da lata sem revestimento, de  $4\text{ cm}^2$  área e a platina como eletrodo de referência e contra eletrodo. Como eletrólito de trabalho utilizou-se doce de cupuaçu ( $1,1 \pm 0,1$  de acidez e  $\text{pH } 3,58 \pm 0,01$ ). No intervalo de potencial de  $-250\text{ mV}$  a  $+250\text{ mV}$  em relação ao potencial de corrosão do material  $E_{corr} = -0,65\text{ V}$  e com velocidade de varredura de  $0,166\text{ mV/s}$  empregando um potenciostato /galvanostato EG&G Princeton Applied Research 2273, controlado pelo programa PowerSine (PAR).

### **3.3.14- Curva de polarização cíclica**

Para este ensaio utilizou-se uma célula semelhante à descrita anteriormente, onde o eletrodo de trabalho constou de uma amostra da embalagem de área de  $4\text{ cm}^2$ , sem revestimento. Estas curvas foram obtidas em relação ao potencial de corrosão do material  $E_{corr} = -0,70\text{ V}$  com velocidade de varredura de  $0,86\text{ mV/s}$ , empregando um sistema potenciostato /galvanostato EG&G Princeton Applied Research 2273, controlado pelo programa PowerSine (PAR).

### **3.3.15 Análise por microscopia eletrônica de varredura**

As amostras das superfícies das embalagens em folhas-de-flandres revestidas internamente com resina acrílica e metalizadas com ouro (Sputter Coater Bal-Tec SCD 050) foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (Jeol JXA 860) operado a  $15\text{ KV}$ .

## **Capítulo 4**

### **Resultados e Discussão**

Inicialmente será apresentada a caracterização da polpa de cupuaçu e da embalagem metálica através de análises relacionadas ao tipo do revestimento, o que se constitui num dos objetivos da pesquisa. Em seguida os resultados relativos às análises dos ensaios eletroquímicos serão apresentados. Esta análise permite que seja avaliado o desempenho do revestimento aplicado à embalagem metálica.

A evolução das curvas de impedância para o sistema eletrólito /revestimento /embalagem metálica será apresentada após as análises de emissão atômica para os elementos Ferro e Estanho realizadas ao longo do período de estocagem. As imagens obtidas por microscopia serão relacionadas aos resultados eletroquímicos. Também serão avaliados resultados físico-químicos, sensoriais e microbiológicos da polpa de cupuaçu pasteurizada e acondicionada nas embalagens em folhas-de-flandres revestidas internamente.

#### **4.1- Resultados obtidos a partir das análises físico químicas e Vácuo**

A Tabela 5 apresenta valores médios obtidos a partir das análises das medidas do vácuo e pH, para as embalagens estocadas a 32°C. Estas medidas constituem-se em parâmetros importantes à qualidade de alimentos termicamente processados. No caso de avaliação de processos corrosivos, o vácuo é um bom indicativo de níveis de corrosão, uma vez que a perda do vácuo está diretamente relacionada à formação de hidrogênio como consequência das reações eletroquímicas associadas à corrosão em meio ácido. Mannheim e Passy (1992), citam que a formação de hidrogênio devido às reações eletroquímicas desenvolvidas pode alcançar, em casos extremos, à perda total do vácuo e até o estufamento da embalagem.

**Tabela 5-** Valores médios obtidos nas avaliações do vácuo e pH da polpa

<b>Tempo (dias)</b>	<b>Vácuo (pol. Hg)</b>	<b>pH</b>
1	4,4/ 0,4	3,38/ 0,07
15	3,66/ 0,3	3,45/ 0,2
30	3,47/ 0,05	3,42/ 0,1
60	4,13/ 0,4	3,48/ 0,1
90	3,26/ 0,2	3,55/ 0,03
180	3,5/ 0,2	3,52/ 0,03
240	3,06/ 0,1	3,19/ 0,03
270	3,16/ 0,3	3,08/ 0,01
300	3,23/ 0,2	3,34/ 0,03

Média de 3 determinações/Desvio padrão

Observou-se que houve perda de vácuo na estocagem, porém ao final da estocagem as embalagens ainda mantinham vácuo, uma vez que a ANVISA não cita o valor mínimo de vácuo para o produto ser mantido comercialmente. (<http://e-legisl. ANVISA.gov.br/leisref/public/showAct.php>).

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos no início e no final do período avaliado para a acidez, pH, umidade, resíduo mineral fixo e proteínas. A análise foi realizada em triplicata.

**Tabela 6-** Resultados de análises físico-químicas avaliadas no período estudado.

<b>TEOR</b>	<b>INÍCIO (<i>in natura</i>)</b>	<b>FINAL 300 dias</b>
ACIDEZ (% em ácido cítrico)	1.43/0.06	2,5/0.1
pH	3.37/0.09	3.08/0.001
UMIDADE (%)	88.11/0.7	86.1/0.2
CINZAS(%)	0.64/0.01	0.85/0.05
PROTEÍNAS(%)	1.19/0.03	1.23/0.06

Média de 3 determinações/desvio padrão

Observou-se que no final do estudo, houve alteração na acidez o que provavelmente se deva a formação de novos produtos devido a dissolução dos metais ferro e estanho durante a

estocagem. Ao final do estudo os valores aproximaram-se dos encontrados por alguns autores na Tabela 2.

#### **4.2- Caracterização das embalagens em folhas-de-flandres revestidas internamente antes do acondicionamento da polpa de cupuaçu.**

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos na determinação da camada de estanho, dureza e espessura do material metálico e de camada seca, aderência, grau de cura, porosidade e identificação do verniz interno do corpo, tampa e fundo das latas, com exceção da camada de estanho que somente foi determinada no corpo. Estas análises foram realizadas no CETEA/ITAL.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7 é possível tirar-se algumas conclusões quanto ao aspecto da embalagem estudada:

- a camada de estanho nominal interna da folha-de-flandres empregada no corpo das latas pode ser classificada, segundo a norma NBR 6665 (2006) como do tipo 2,0 g/m<sup>2</sup>, conforme a média obtida. Entretanto, o valor máximo obtido permite a classificação como sendo do tipo 2,8 g/m<sup>2</sup>.

- segundo a mesma norma, a folha do corpo é de espessura nominal 0,16 mm e as folhas da tampa e do fundo são de espessura nominal 0,19 mm;

- embora não se tenha informação sobre a especificação do verniz empregado internamente no corpo, tampa e fundo, pelos valores de camada seca de verniz determinados é possível supor que tenha sido utilizado duplo envernizamento;

Não existe padrão de mercado para valores de porosidade determinados em mA/cm<sup>2</sup> para alimentos, ficando a critério de cada produtor o estabelecimento do mesmo. Pode-se verificar, no entanto, pelos resultados obtidos, que na lata o valor médio é cerca de 10 vezes superior ao encontrado na tampa, provavelmente em função da presença da solda lateral e da recravação do fundo, regiões mais susceptíveis à ocorrência de metal exposto. Observou-se que a maior parte da exposição metálica nessas latas encontrava-se na região de soldagem.

Os resultados obtidos para os ensaios de aderência, segundo a escala descritiva pela norma ASTM 3359-02 (2002) nas regiões do corpo, fundo e tampa em três amostras analisadas

correspondeu a média 5B. Este resultado indica um excelente grau de aderência para o verniz utilizado nas embalagens.

Em relação ao grau de cura avaliado pelo método da absorção dos corantes violeta de metila e vermelho de bromopirogalol em metanol, os vernizes do corpo, da tampa e do fundo dessas latas pode ser considerado com grau de cura adequado.

O espectro de FTIR da amostra de verniz é apresentado no Anexo I. Observou-se deformação axial C=C em  $1508,62\text{ cm}^{-1}$ , do anel aromático provavelmente das resinas epóxi e fenólicas. Picos característicos da resina epoxídica foram encontrados em  $828$  e  $1245,38\text{ cm}^{-1}$  provenientes da deformação axial da ligação C-O do anel epoxídico e do éter aromático respectivamente. Um Pico localizado em  $3395,72\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao estiramento O-H que pode ser proveniente de fenóis. Em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , um pico procedente da deformação axial da ligação C=O, pode ser característico da resina poli(metacrilato de metila).

Os espectros mostraram picos característicos de resinas epóxi, fenólicas e acrílicas.

**Tabela 7- Resultados da caracterização inicial das embalagens metálicas**

Parâmetros	Resultados			
	Média	Desvio-padrão	Intervalo de variação	
Camada de estanho (g/m <sup>2</sup> ) <sup>(1)</sup>	Livre C	1,57	0,268	1,28 – 2,01
	Liga C	0,81	0,048	0,74 – 0,87
	Total C	2,38	0,234	2,11 – 2,75
Espessura (mm) <sup>(2)</sup>	C	0,16	0,002	0,15 – 0,16
	T	0,19	0,001	0,19 – 0,19
	F	0,19	0,002	0,19 – 0,19
Camada seca (g/m <sup>2</sup> ) <sup>(3)</sup>	C	17,39	1,45	15,96 – 18,86
	T	14,88	1,66	13,06 – 16,33
	F	13,96	1,69	12,46 – 15,80
Porosidade (mA) <sup>(1)(3)</sup> C/F e T		30,7	10,32	22,3 – 47,5
		2,9	3,88	0,0 – 8,7
Grau de cura - método de absorção do corante vermelho de bromopirogalol em metanol <sup>(3)</sup>	Coloração rosa de fraca intensidade		Coloração rosa de fraca intensidade	
Grau de cura - método de absorção do corante violeta de metila <sup>(3)</sup>	Coloração azul de fraca intensidade		Coloração azul de fraca intensidade <sup>(5)</sup>	
<b>Aderência</b>				
Tampa	5B		5B – 5B	
Corpo	5B		5B – 5B	
Fundo	5B		5B – 5B	

C/T/F = Corpo/Tampa/Fundo

Resultado de 5 determinações

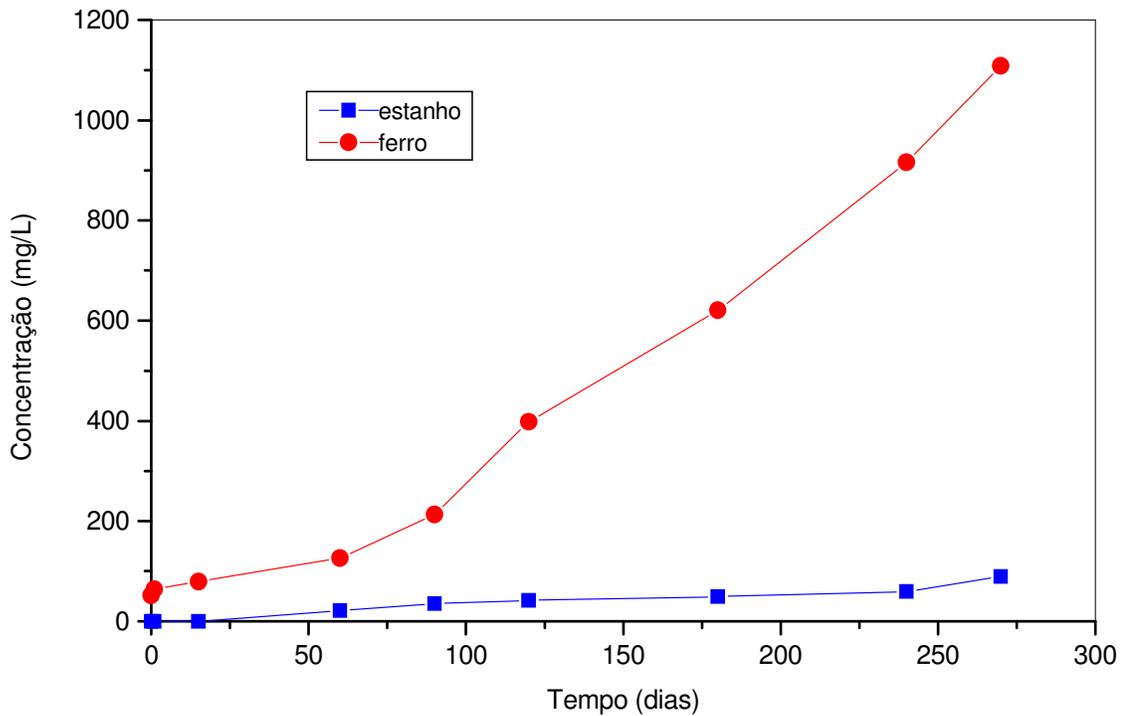
- (1) Resultado de 5 determinações em 5 corpos-de-prova, totalizando 25 determinações
- (2) Resultado de 3 determinações
- (3) O valor em mA determinado é por unidade avaliada ou seja, mA/cm<sup>2</sup> (com respectivo fundo recravada).

#### **4.3- Interpretação dos resultados a partir das análises de espectrometria de emissão atômica na polpa de cupuaçu.**

As análises pôr espectroscopia de emissão atômica realizadas com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) na polpa antes do acondicionamento e após a estocagem, constituíram-se em importante informação para o estudo. A evolução das curvas apresentadas na Figura 14 mostra

que ocorre um aumento na concentração de ferro e estanho na polpa do cupuaçu com o tempo de estocagem, sugerindo que a película perdeu suas características protetivas no final do tempo estudado, o que predispõe à polpa à contaminações metálicas, devido a processos de corrosão estabelecidos no sistema, os quais serão analisados mais adiante.

A figura 14 apresenta os resultados de variação dos teores de ferro e estanho ao longo do tempo de estocagem.



**Figura 14-** Evolução dos teores de ferro e estanho na polpa de cupuaçu .

Para uma melhor avaliação, os resultados do gráfico foram colocados na Tabela 8. Através dos resultados é possível observar que o aumento do teor de ferro é significativo a partir de 15 dias de estudo e que entre 15 e 60 dias já é notado o desestanhamento da embalagem, o qual poderá ser visualizado posteriormente na apresentação dos resultados das análises por MEV.

**Tabela 8:** Resultados da espectrometria de emissão atômica em diferentes tempos de estocagem.

	<b>Tempo (dias)</b>								
	0	1	15	60	90	120	180	240	270
Ferro (mg/L)	51,7 /0,2	64,1 /0,2	79,08 /0,02	126,5 /0,5	213,7 /0,3	398,2 /0,8	620,77 /0,38	915,8 /0,1	1108, /2,0
Estanho (mg/L)	0,00 /0,0	0,00 /0,0	0,3 /0,1	21,7 /0,3	35,5 /0,5	41,3 /0,3	48,9 /0,1	59,5 /0,5	89,1 /0,7

Média de 3 determinações / Desvio padrão

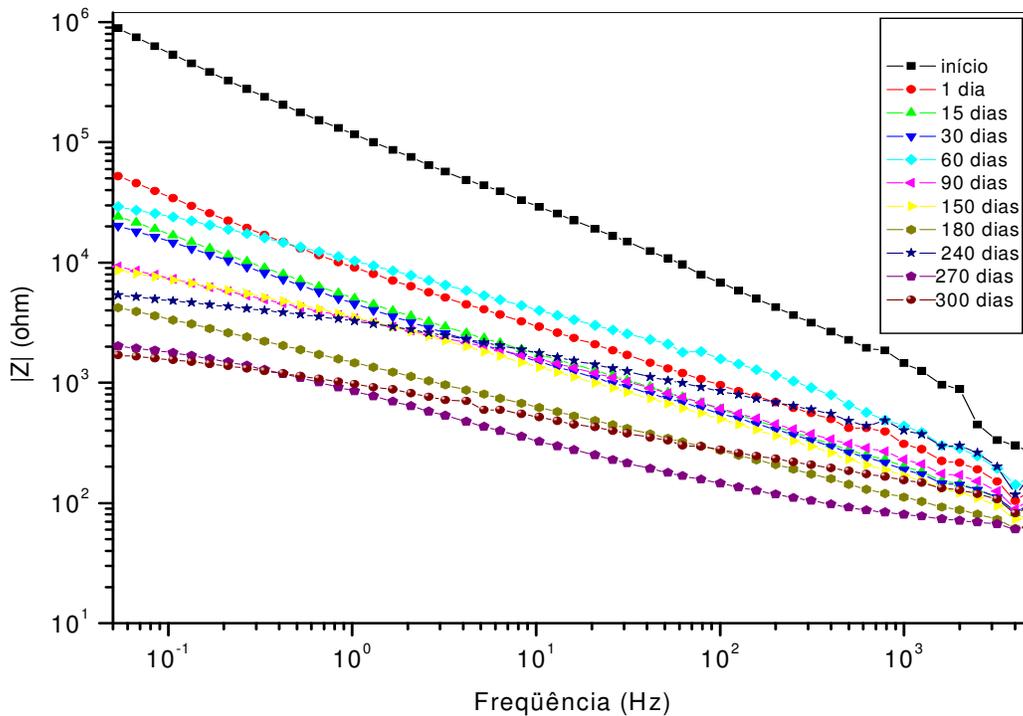
Segundo a periodicidade apresentada na Tabela 8, evidenciou-se o aumento gradual da concentração de Ferro e Estanho, durante a estocagem. O Ferro apresentou valores de 1,2 a 1,8 vezes superiores entre os períodos estudados. Para o estanho o aumento foi de 75 vezes entre 15 e 60 dias de estocagem. Este fato evidencia que pode estar ocorrendo alterações importantes na interação produto/embalagem no caso do cupuaçu, como será mostrado nas análises eletroquímicas do item 4.4 a seguir.

#### **4.4 Avaliação do revestimento da embalagem contendo a polpa de cupuaçu por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).**

Os resultados eletroquímicos apresentados são avaliados em função do gráfico Bode  $|Z|$  e Bode ângulo de fase em relação à frequência e do gráfico de Nyquist para o período de estocagem da polpa de cupuaçu acondicionada em embalagens metálicas revestidas internamente.

A Figura 15 apresenta o gráfico da variação do módulo de impedância em função da frequência. Um decréscimo no valor do módulo da impedância ( $|Z|$ ), é observado a partir do primeiro dia de estocagem, o que indica um revestimento que permite a penetração de eletrólitos ou que apresenta um número de imperfeições significativas, como será mostrado posteriormente

nas imagens obtidas por MEV, onde é visualizada a superfície do revestimento da embalagem antes de ser utilizada, já apresentando inúmeros poros.

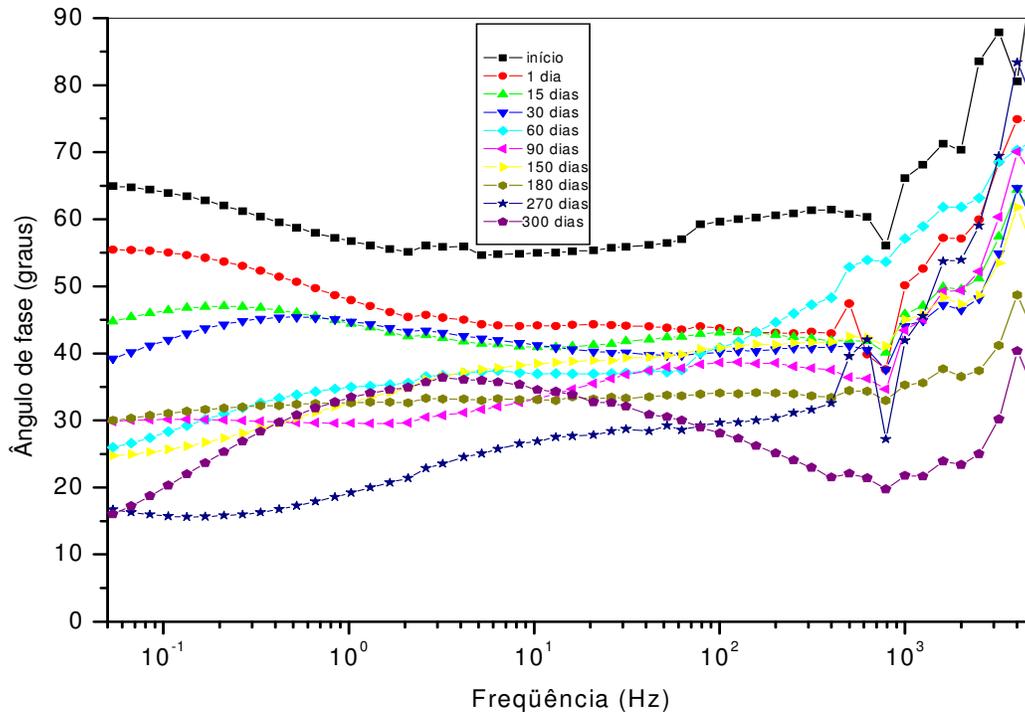


**Figura 15-** Gráfico de Bode  $|Z|$  para a embalagem contendo a polpa de cupuaçu.

Nota-se que o módulo de impedância foi diminuindo com o passar do tempo e que durante a estocagem a resina sofreu alterações significativas, já que no início do tempo de estocagem  $|Z| = 10^6$  ohms e ao final do tempo avaliado, aos 300 dias a curva de impedância mostrou  $|Z| = 2,0 \times 10^3$  ohms. Uma queda acentuada pode ser observada a partir de 15 dias de estocagem, corroborando com a análise de metais que mostra forte aumento no teor de estanho a partir de 15 dias, mostrados na Tabela 8.

A Figura 16 apresenta os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica, (EIE) na forma de gráficos da variação do ângulo de fase em função da frequência. A partir das curvas apresentadas pode-se observar que o revestimento no início da exposição ao eletrólito, apresenta-se como um material dielétrico e mostra comportamento mais capacitivo, com ângulo de fase próximo a 90 graus na região de média e baixas frequências, característico de material de elevado grau de proteção; com o passar do tempo de exposição à polpa de cupuaçu observa-se o

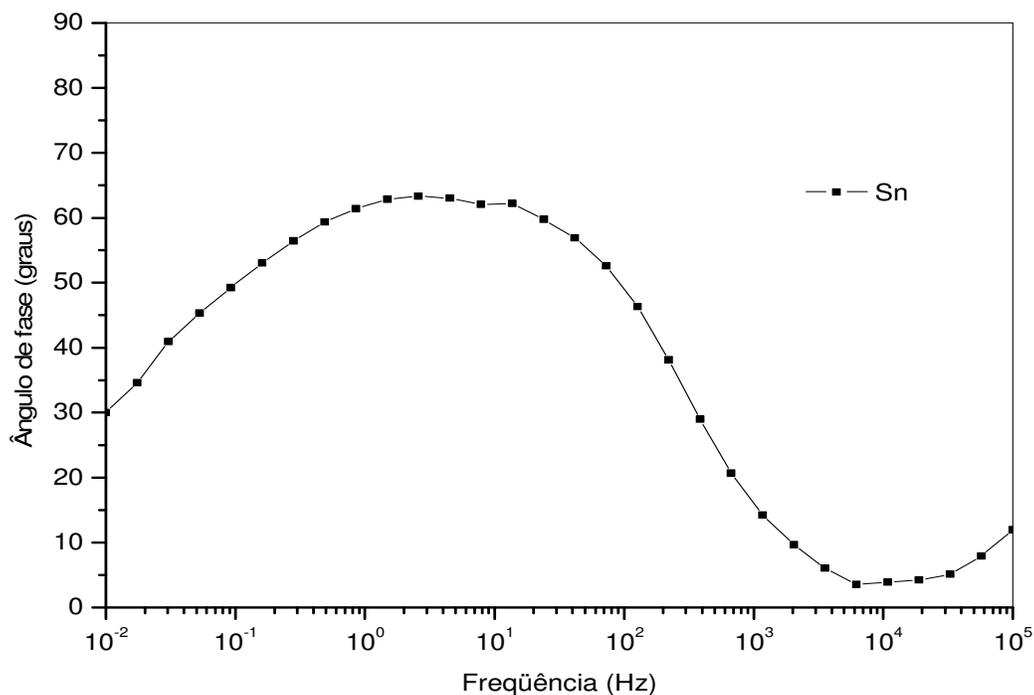
decréscimo do ângulo de fase na mesma faixa de frequência devido, provavelmente, à penetração do eletrólito através de poros e imperfeições da matriz polimérica.



**Figura 16-** Gráfico Bode fase para a embalagem contendo a polpa de cupuaçu.

Também é notado que, a partir do comportamento capacitivo na região em médias frequências ocorre a formação de um patamar que pode representar um processo complexo de interação com o substrato metálico, não sendo possível diferenciar os fenômenos eletroquímicos envolvidos. Em frequências menores, na faixa de um Hz, nota-se uma alteração no perfil do gráfico, mudando a inclinação da curva sugerindo uma segunda constante de tempo, que pode ser devida a produtos de ferro ou estanho; este perfil é mais bem definido aos 300 dias de estocagem, onde provavelmente o eletrólito já provoca reações com o substrato metálico, visto que o ângulo de fase está abaixo de  $60^\circ$ , valor que pode estar relacionado ao estanho se comparar com o gráfico da Figura 17 relativo ao comportamento do estanho. A formação do patamar nas faixas intermediárias de frequência evidenciou-se desde o início do processo, indicando que já neste caso ocorre uma interação do eletrólito com o estanho, provavelmente devido a permeabilidade da resina utilizada.

Para que pudéssemos separar o processo de degradação do revestimento orgânico da influência da resposta eletroquímica do substrato metálico (estanho), avaliou-se o comportamento de uma amostra da folha de flandres sem revestimento orgânico em relação à solução tampão fosfato, usado como eletrólito no experimento. Obtiveram-se os dados experimentais através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e elaborou-se o diagrama de Bode Fase para a folha de flandres, mostrado na Figura 17.

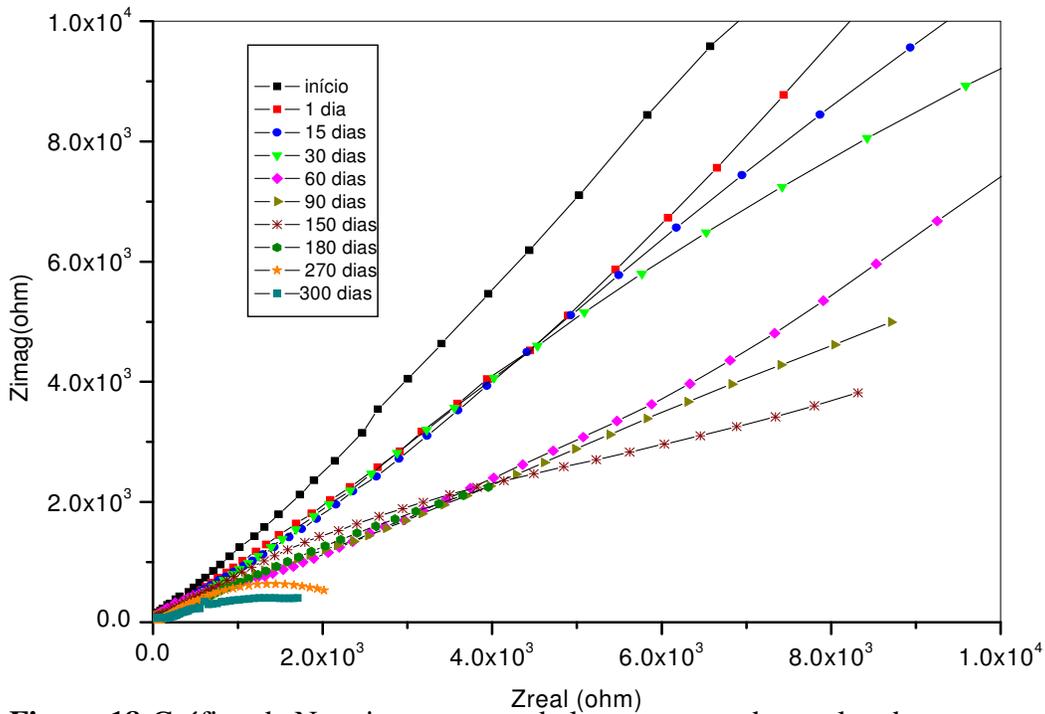


**Figura 17-** Gráfico Bode fase para a folha de flandres

O gráfico da Figura 17 mostra para o substrato metálico, um valor máximo do ângulo de fase próximo de 60° na faixa de frequência de 10<sup>0</sup> Hz. Este valor serviu como parâmetro para que fosse avaliado o comportamento entre eletrólito/ revestimento / substrato metálico, através da variação do ângulo de fase com a frequência, nos experimentos.

A Figura 18 mostra a dependência temporal através do gráfico de Nyquist para a embalagem metálica. No período de 0 a 150 dias observa-se o fechamento gradual do arco capacitivo, somatório da diminuição da resistência total ( $R_T$ ), que passa a ser evidente a partir de 180 dias de estocagem; esse fato indica a perda gradual da proteção exercida pela resina e o

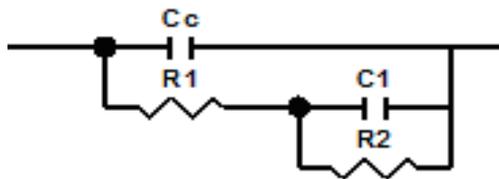
aumento da interação do produto com a camada de estanho/ferro. Segundo Bethencourt (2003), o achatamento do arco capacitivo pode indicar alterações existentes no revestimento.



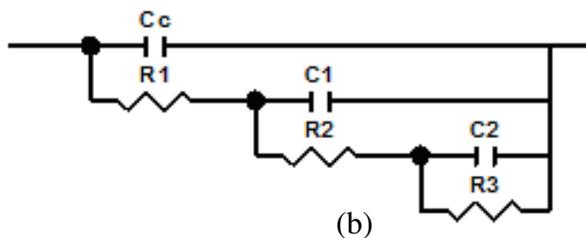
**Figura 18-**Gráfico de Nyquist para as embalagens contendo a polpa de cupuaçu.

#### 4.5 – Interpretação dos resultados da Espectroscopia de impedância eletroquímica por circuitos elétricos equivalentes.

Para o sistema eletrólito/revestimento/metal os dados experimentais resultantes da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram ajustados aos circuitos elétricos equivalentes, apresentados nas Figuras 19 (a) e 19 (b).



(a)



**Figura 19-** Circuitos elétricos propostos para o sistema revestimento/metal/eletrólito

Onde:

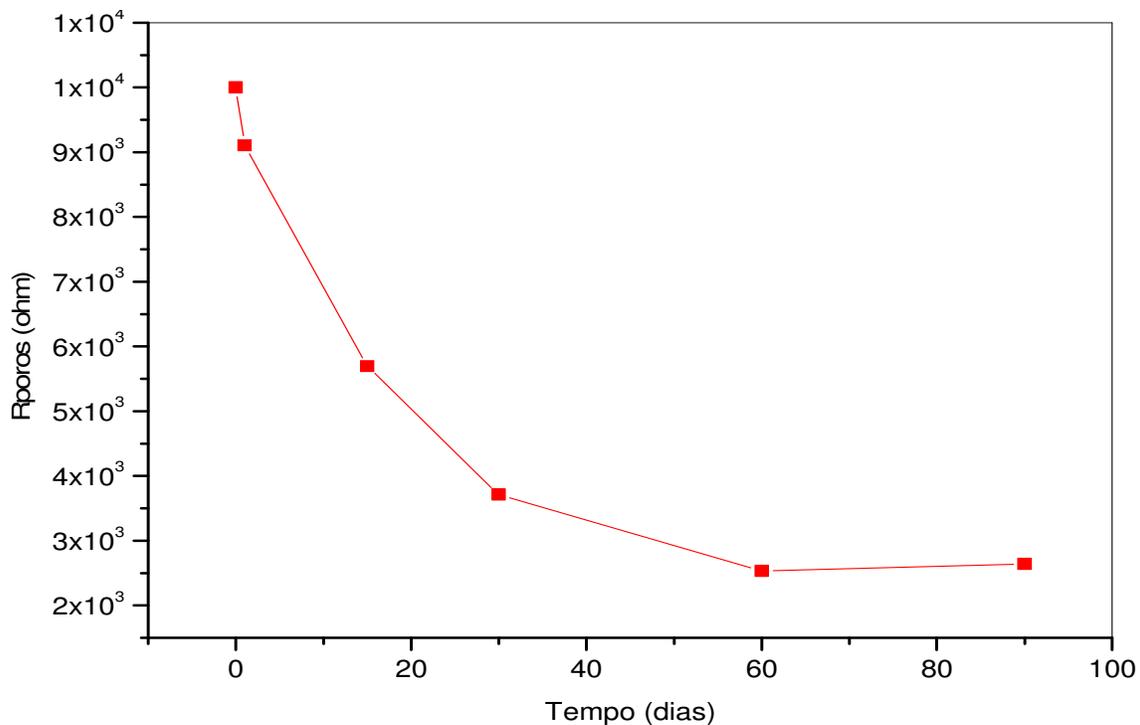
$C_c$ :Capacitância do revestimento,  $R_1$ : Resistência revestimento  $C_1$  Capacitância da dupla camada em 180 dias de estocagem,  $C_2$ : Capacitância da dupla camada após 180 dias de estocagem,  $R_2$  : Resistência à transferência de carga em 180 dias de estocagem,  $R_3$ : Resistência à transferência de carga após 180 dias de estocagem.

Em ambos os circuitos, as interfaces metal/revestimento/eletrólito são representadas pelos diferentes elementos do circuito e constituí uma forma de caracterizar o sistema.

A Figura 19 (a) corresponde à fase inicial até 180 dias de estocagem. Após este período observou-se que a introdução de uma resistência em série ajustava melhor o circuito proposto, mostrado na Figura 19 (b). Mas para efeito de análise quantitativa foi considerado somente o circuito da Figura 19 (a) uma vez que a introdução de mais um elemento mostrado na Figura 19 (b), embora matematicamente ajuste melhor os dados, não tem significado físico evidente devido aos fenômenos complexos que ocorrem; entretanto, a inclusão de mais elementos para ajuste do circuito pode ser interpretado como etapa adicional ao processo eletroquímico em estudo.

O ajuste para a modelagem do circuito equivalente até 180 dias apresenta o valor  $\delta=9.416E^{-5}$ , o que sugere que os dados experimentais adaptaram-se ao modelo de circuito proposto na Figura 19 (a). Os ajustes podem ser encontrados no Anexo III.

Com os resultados dos ajustes foi possível monitorar a variação temporal da resistência dos poros no intervalo analisado. A curva obtida é apresentada na Figura 20, onde é possível associar perfil das características do revestimento com o tempo de exposição ao meio.



**Figura 20-**Variação da resistência dos poros com o tempo de estocagem

Observou-se que os valores da resistência do revestimento decresceram rapidamente na fase inicial da estocagem em torno de 30 dias. Segundo Buttrey; Mcalister e McMurray (1999), este fato pode estar relacionado à hidratação e processos de migração que ocorrem para o interior do filme polimérico.

Em estudos realizados por Montanari (1988) cita-se que, independente do material ou do ambiente o valor de  $R_{po} \geq 10M\Omega \times cm^2$  (resistência do poro no revestimento), poderia ser um valor limite para a análise da resistência do revestimento. Valores acima deste indicariam que o material seria uma ótima barreira à corrosão com vida de prateleira desejada e que poderia ter boa aceitação para sua utilização como revestimento destinado à indústria de alimentos.

Para a espécie revestimento em estudo valores de  $R_1$  diminuem com o tempo, indicando imperfeições no revestimento, o que também é mostrado, posteriormente através das análises por MEV.

Outro parâmetro obtido após a modelagem dos circuitos representativos ao sistema constituiu-se na obtenção da resistência total ( $R_T$ ), que caracteriza o comportamento eletroquímico e processos de corrosão evidenciados no sistema analisado.

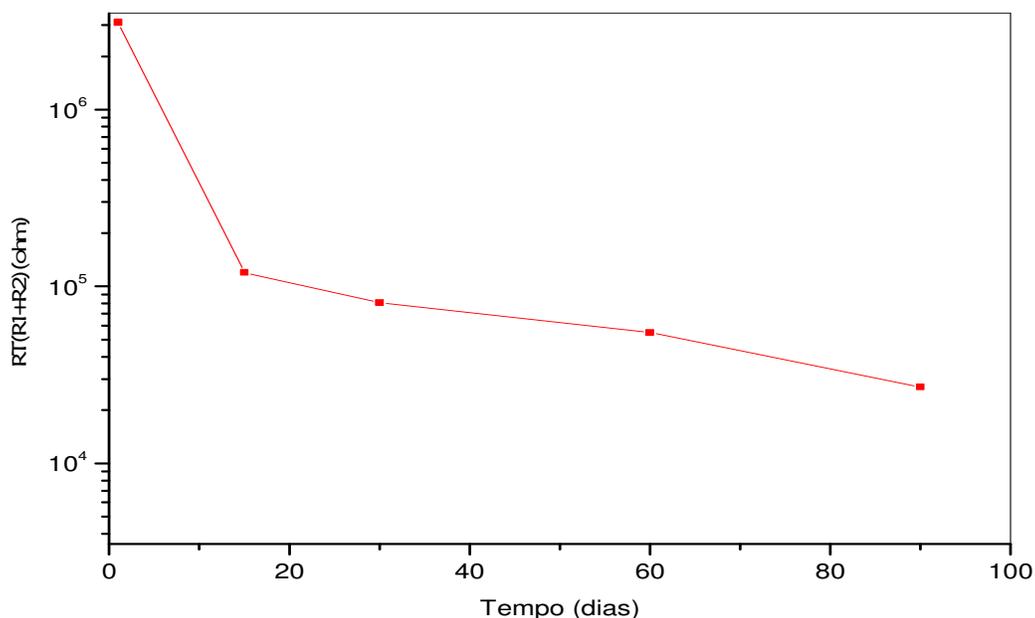
A Tabela 9 mostra os valores obtidos da resistência total  $R_T$ , do sistema correspondente aos circuitos 19(a). Embora o estudo para a estocagem tenha sido realizado por um período maior de tempo, a análise a partir dos circuitos equivalentes para a evolução da resistência  $R_T$  é mais bem entendida até os 90 dias de estocagem.

**Tabela 9-** Evolução da resistência total  $R_T$  com o tempo de estocagem.

Tempo (dias)	$R_1$ (ohm)	$R_2$ (ohm)	$R_T (R_1+R_2)$ ( ohm)
1	$9,1e^{+3}$	$3,1e^{+6}$	$3,1e^{+6}$
15	$5,7e^{+3}$	$1,9e^{+5}$	$1,97e^{+5}$
30	$3,7e^{+3}$	$7,7e^{+4}$	$8,1e^{+4}$
60	$2,5e^{+3}$	$5,2e^{+4}$	$5,5e^{+4}$
90	$2,6e^{+3}$	$2,3e^{+4}$	$2,6e^{+4}$

O resultado obtido na Tabela 9 mostra que, após o período estudado a resistência total do sistema  $R_T$  diminuiu, o que caracteriza o comportamento de processos corrosivos.

A Figura 21 mostra como a resistência total para o circuito apresentado na Figura 19 (a), varia com o tempo de estocagem em 90 dias.

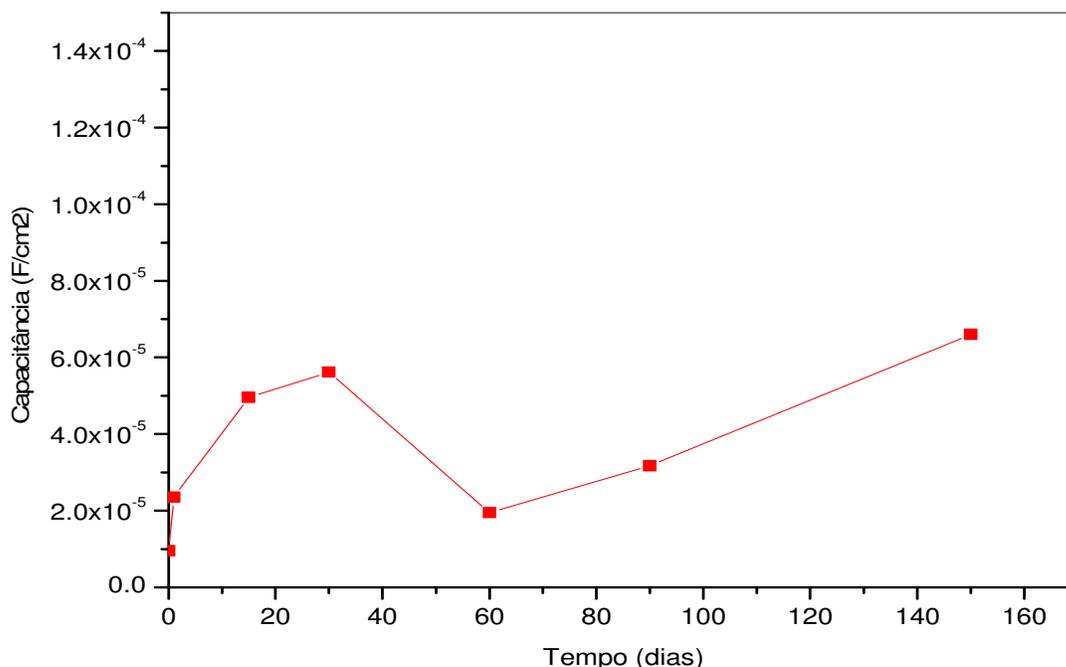


**Figura 21-** Variação da Resistência  $R_T$  em 90 dias de estocagem.

Observou-se que no período estudado as resistências do revestimento  $R_1$  assim como  $R_2$  decresceram, mostrando que para o período de 180 dias avaliado a resistência total do sistema eletrólito/ revestimento / substrato metálico ( $R_1 + R_2$ ) diminuiu, confirmando o estabelecimento de processos corrosivos.

A variação da capacitância com o tempo de estocagem é representada pela Figura 22 e mostra a forma de variação da capacitância do revestimento ( $C_c$ ), com dados originados do circuito da Figura 19 (a).

Os valores de capacitância apresentados nos circuitos foram matematicamente modelados usando o elemento de fase constante (CPE), este elemento representa todos os fenômenos eletroquímicos dependentes da frequência. Souza (2006) cita que, a evolução da capacitância do revestimento  $C_c$  pode ser associada à entrada de eletrólito no revestimento ou sua hidratação. Este comportamento não ficou bem definido no gráfico, mas sugere que depois de 60 dias, ocorre um aumento na capacitância no sistema estudado.



**Figura 22-** Variação da capacitância do revestimento com o tempo.

Observa-se que, os valores de capacitância estão acima de  $10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup>, Montanari (1988) cita este como um valor encontrado para um grande número de espécies avaliadas e que valores de capacitância superiores a este são indicativos de formação de produtos de corrosão.

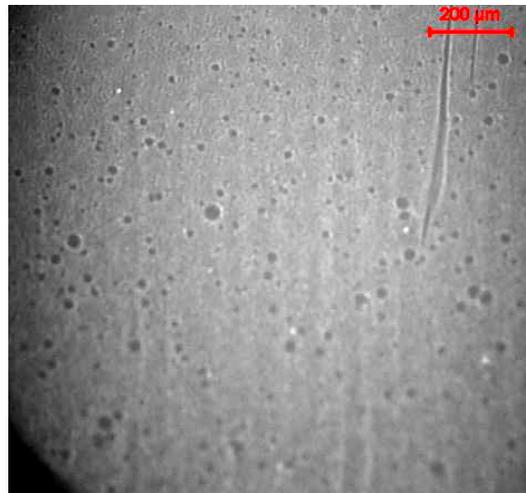
A hipótese da perda na capacidade protetiva do revestimento é confirmada pela capacitância crescer em valores superiores a  $10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup>, pelas curvas de Nyquist, Figura 18, que mostram um decréscimo na impedância ao longo do tempo assim como o aumento no teor de Ferro que complementam a permeabilidade do meio à mobilidade dos íons, caracterizando alterações na película usada como revestimento às embalagens metálicas contendo a polpa de cupuaçu .

#### **4.6- Avaliação das Características do revestimento em contato com a polpa de cupuaçu antes e após o período de estocagem através de microscopia de varredura (MEV).**

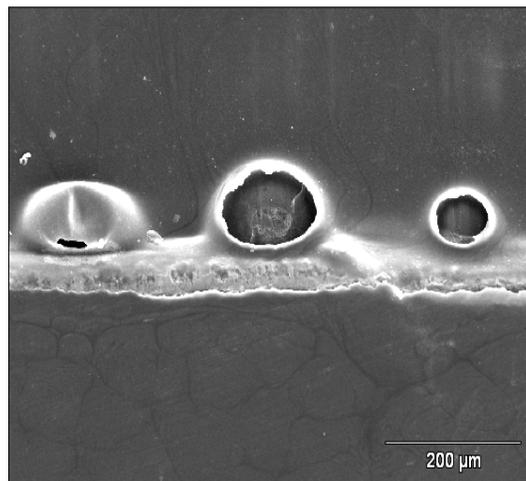
Através das imagens de microscopia eletrônica, as Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram as superfícies do revestimento antes e depois de serem usadas. Percebe-se que nas embalagens

originais Figura 23, há presença de poros e imperfeições no revestimento, o que foi acentuado ao longo da estocagem.

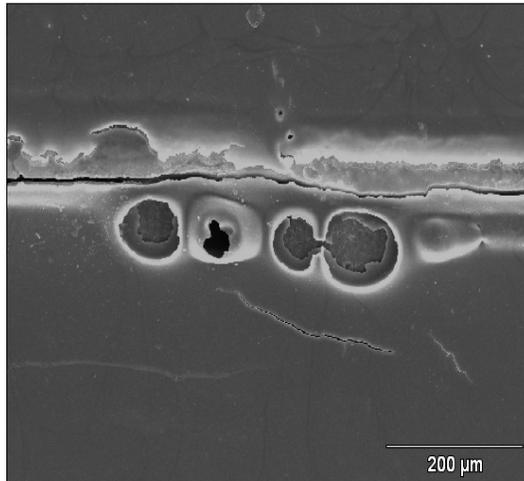
Após trinta dias de análise observa-se na Figura 24, uma alteração no aspecto interno da embalagem, na região da costura (solda). Nesta região, existe um ponto crítico para o enfraquecimento do revestimento permitindo a possibilidade de alteração devido à hidratação da película acrílica. Neste período observou-se o início do aumento da concentração de íons estanho na polpa de cupuaçu, apresentado na Tabela 8, que inicialmente é zero e entre 15 e 60 dias evoluindo para 21,68 mg/L, mostrando um desestanhamento da embalagem.



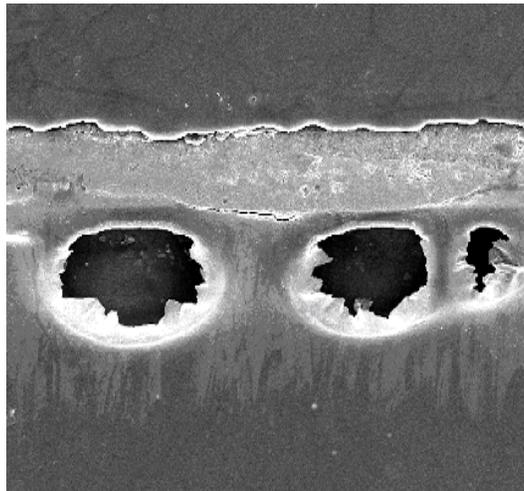
**Figura 23-** Aspecto do revestimento antes da embalagem ser utilizada.



**Figura 24-** Aspecto do revestimento após 30 dias de estocagem (região de costura).



**Figura 25-** Aspecto do revestimento após 180 dias de estocagem (região de costura)



**Figura 26-** Aspecto do revestimento após 300 dias de estocagem (região de costura)

A imagem do interior da embalagem no final dos 180 dias de estocagem apresentada na Figura 25, mostra que a região de solda apresenta-se bastante alterada, com sinais de ruptura no revestimento, evidenciando que o revestimento já poderia ter perdido suas propriedades de barreira. Esta observação vai ao encontro dos resultados anteriormente apresentados na Tabela 8, onde aos 120 dias de estocagem a concentração de estanho é de 41,31 mg/L, indicando mobilidade do íon para a polpa do cupuaçu, que *in natura* não apresenta o elemento estanho. Na Figura 26 é observada a estrutura em um grau mais acentuado de deformidade na região da costura. Nesse tempo os teores de estanho e ferro já alcançavam valores de 89,14 mg/L e 1108,3 mg/L respectivamente aos 270 dias de estocagem.

#### **4.7 Estudo eletroquímico comparativo com sistemas de embalagem em folha-de-flandres revestida com resina epóxi-fenólica / doce de cupuaçu.**

Ao analisarmos os resultados obtidos para o sistema polpa de cupuaçu/embalagem em folha-de-flandres revestida internamente observamos uma característica muito importante que foi o teor de metais na polpa; esses resultados indicaram que ao contrário do que se espera para uma embalagem estanhada, onde, na maioria dos casos, o estanho é anodo no par ferro/estanho, para a polpa de cupuaçu a inversão de polaridade esperada, não aconteceu. Isso está evidenciado pela grande quantidade de ferro presente na polpa a qual foi determinada durante o processo de estocagem. O estanho também aparece, com forte aumento no período entre 15 e 60 dias de estocagem, mas em menor quantidade que o ferro.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura indicaram que o processo de falha do revestimento orgânico tem início na região de solda, onde há maior quantidade de porosidade da camada do revestimento.

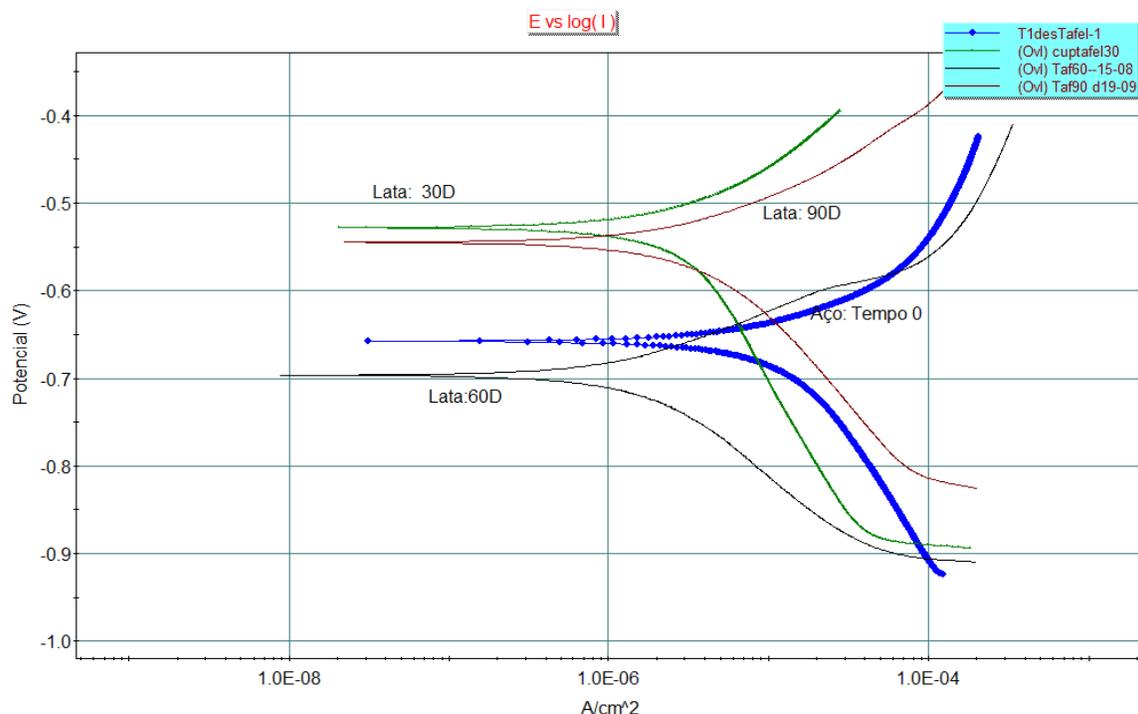
As curvas de impedância eletroquímica também mostram a acentuada perda de eficiência, já no início do processo de estocagem, e um mecanismo complexo de interação entre o sistema ferro/estanho/revestimento e a polpa de cupuaçu.

Não foi encontrado na literatura artigos que auxiliassem no entendimento dessas interações, sendo assim, com o objetivo de melhor discutir os resultados obtidos fazemos, a seguir, uma análise das curvas de polarização cíclica e curvas de extrapolação de Tafel obtidas para um sistema doce de cupuaçu/embalagem em folha-de-flandres revestida com resina epóxi-fenólica. Este último sistema tem as mesmas características de espessura de camada de estanho e camada orgânica que o sistema de embalagem metálica utilizado neste trabalho com a polpa de cupuaçu

Para tentar elucidar o comportamento da embalagem metálica, quanto à inversão ou não da polaridade dos elementos estanho e ferro presentes no aço em relação à polpa de cupuaçu, tomou-se como referência as curvas de Tafel para o sistema doce de cupuaçu/embalagem metálica citado anteriormente. Desta forma a curva de Tafel tornou-se numa alternativa para que se pudesse avaliar a interação polpa/ embalagem metálica, uma vez que, não há dados de literatura para o comportamento do cupuaçu em relação à folha-de-flandres.

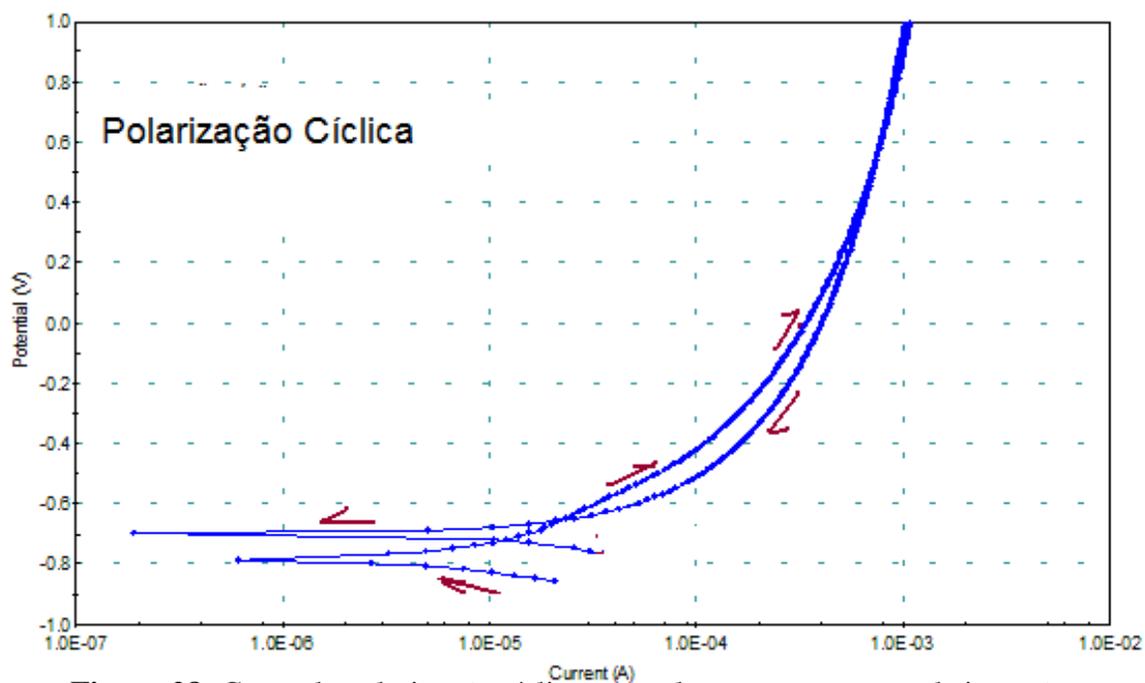
Observou-se que em 30 e 90 dias manteve-se a relação de potenciais Sn/Fe, sendo que entre 30 e 60 dias o estanho foi anódico, havendo a inversão da polaridade que comumente acontece para embalagens de alimentos, de forma a proteger o aço; este fato talvez justifique o patamar mais ou menos constante observado na curva do gráfico Bode ângulo de fase x frequência (Figura 16) nos ensaios para polpa de cupuaçu. Entre 60 e 90 dias o aço voltou a ser anódico, seguindo a tendência termodinâmica dos potenciais eletroquímicos padrão ( $\text{Fe}/\text{Fe}^{+2} = -0,44\text{V}$ ) e ( $\text{Sn}/\text{Sn}^{+2} = -0,136\text{V}$ ) e a tendência mostrada no diagrama de Pourbaix mostrado na figura do Anexo II. Bernardo et. al, 2002, cita que esta característica observada talvez se deva ao envernizamento, a ausência de substâncias complexantes do estanho ou pela presença de complexantes estáveis do ferro. Se analisarmos conjuntamente a Tabela 8 que apresenta os valores de metais na polpa de cupuaçu, podemos verificar que é neste período, entre 15 e 60 dias, que ocorre um aumento acentuado no teor de estanho; isto poderia estar relacionado ao fato de neste período o estanho apresentar-se anódico em relação ao ferro, conforme mostrado nas curvas da Figura 27.

Visto que o aço volta a ser o ânodo em relação ao estanho no período de 60 a 90 dias de exposição, justifica-se a maior migração de ferro para a polpa de cupuaçu, mostrado na Tabela 8. Este pode ser um sério problema para as embalagens, pois não havendo a inversão de polaridade do estanho, o ferro nas áreas do aço exposto se dissolve e a corrosão localizada pode ocorrer.



**Figura 27-** Curva de Tafel para o aço e a lata em diferentes tempos de imersão.

A Figura 28 apresenta os resultados da pesquisa para avaliar a possível formação de filmes de passivação sobre o estanho exposto ao doce de cupuaçu; a curva de polarização cíclica para a lata (amostra da embalagem com estanho sem revestimento orgânico), em contato com o doce cupuaçu em tempo zero de imersão mostra que houve o deslocamento do potencial de corrosão inicial para potenciais ligeiramente mais nobres, sugerindo a formação de filme, o que poderia justificar a elevação do potencial nos primeiros momentos de imersão conforme observado na Figura 27 – curva de extrapolação de Tafel, para 30 dias de imersão. Nesta análise uma célula foi montada com as mesmas características da célula descrita usada para a análise de Tafel.



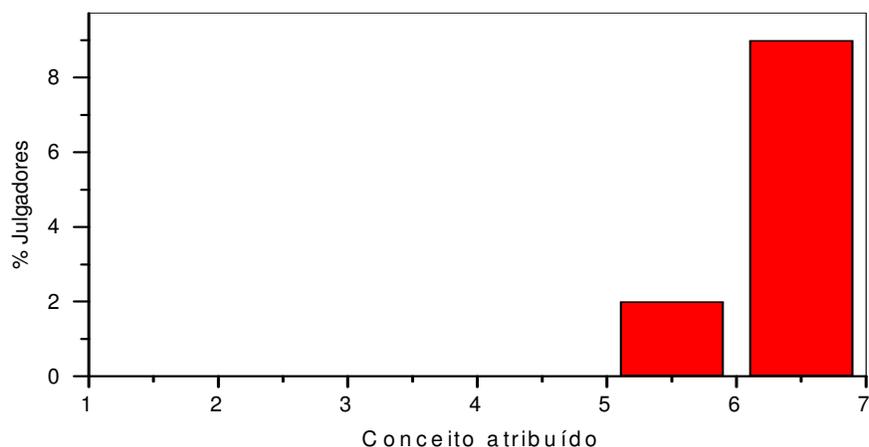
**Figura 28-** Curva de polarização cíclica para a lata em tempo zero de imersão.

A análise conjunta das curvas das Figuras 27 e 28 (Tafel e polarização cíclica respectivamente) mostram que há um mecanismo complexo de interação quando se utiliza embalagem metálica para o cupuaçu, havendo indicação de uma concorrência entre formação de filmes sobre o estanho e a formação de complexos, esta última provavelmente levando à inversão de polaridade do estanho. A concorrência pode ser identificada quando se analisa as curvas eletroquímicas de polarização, fazendo-se um paralelo com as análises de metais para a polpa de cupuaçu (Tabela 8).

Dados relativos às análises de espectroscopia de impedância eletroquímica para o sistema contendo doce de cupuaçu é mostrado no Apêndice. A análise realizada indica uma similaridade de comportamento, entretanto, a resina epóxi-fenólica em contato com o doce de cupuaçu se mostra mais efetiva na proteção da lata de maneira geral.

#### 4.8 Resultados da análise sensorial

O teste sensorial foi conduzido no horário das 9:00 às 11:00 hs, com 30 provadores não selecionados, não treinados de ambos os sexos e várias idades.



**Figura 29-** Resultados do teste de aceitabilidade proporcional para o néctar elaborado a partir da polpa de cupuaçu.

No universo de 30 julgadores não treinados à polpa de cupuaçu pasteurizada em embalagens metálica revestidas internamente, obteve aceitação ao nível de 81,43%.

Os consumidores mostraram a partir do teste sensorial aplicado, que o produto pode ser comercializado na forma do processamento sugerido no trabalho de pesquisa.

#### 4.9 Resultado das análises microbiológicas

A Tabela 10 mostra os resultados microbiológicos avaliados no final da estocagem de 300 dias.

**Tabela 10 –** Resultado das análises microbiológicas realizadas na polpa de cupuaçu

	<b>Após 300 dias de processamento</b>
<b>Coliformes totais</b>	ausência
<b>Salmonela</b>	ausência
<b>Bolores e leveduras</b>	ausência

De acordo com as análises realizadas, observou-se que o tratamento térmico empregado manteve as condições de sanidade para a polpa de cupuaçu no período de 300 dias de estocagem.

## Capítulo 5

### Conclusões e sugestões

O processamento para a obtenção da polpa de cupuaçu pasteurizada na embalagem em folha-de-flandres revestida é viável uma vez que as análises físico-químicas estiveram próximas às encontradas na literatura. O produto segundo a análise sensorial foi bem aceito e os resultados microbiológicos indicaram sanidade, significando que ao final do estudo a polpa encontrava-se apta para o consumo. Os espectros de FTIR das amostras do revestimento usado nas embalagens contendo a polpa de cupuaçu mostraram picos característicos de resinas epóxi, fenólicas e acrílicas. Também foi evidenciado que a associação da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, espectrometria de emissão atômica microscopia de varredura e as demais utilizadas, proporcionaram um entendimento quanto ao desempenho do verniz utilizado, sugerindo que, a aplicação do verniz na região de solda do corpo das embalagens constituiu-se em um fator determinante para a perda das características protetivas do revestimento promovendo o aumento nos teores de ferro e estanho na polpa de cupuaçu.

## **Sugestões**

- Realização de novos experimentos, variando-se o binômio tempo e temperatura de pasteurização para verificar alterações no revestimento

- Utilização de outros revestimentos, assim como as características da folha de flandres sejam modificadas; para que possa promover a redução de custos na produção da embalagem e verificar o revestimento mais adequado para produtos ácidos amazônicos.

- Investigação dos elementos complexantes do estanho no produto estudado, para que a inversão de polaridade seja melhor compreendida.

## Capítulo 6

### Referências Bibliográficas

ANVISA.gov.br/leisref/public/showAct.php).<Acesso em: 21 de junho de 2007>

ANJOS, V.D.A. Corrosão dos Materiais Metálicos Utilizados em Embalagens para Alimentos. In: Interação de Embalagens Metálicas com Produtos Alimentícios, CETEA/ ITAL Campinas, p. 1-21, 1989.

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

BARBOSA, W.C.; NAZARÉ,R.F.R.7NAGATA,I. Estudos físicos e químicos dos frutos: bacuri (*Platonia insignis*), cupuaçu (*Thebroma grandiflorum*) e murici (*Byrsonima crassifolia*). Anais Congresso Brasileiro de Fruticultura, 5: 797-808, 1978.

BARILLI, F.; FRAGNI, R.; GELETI, S.; MONTANARI,A. Study on adhesion of different types of lacquers used in food packaging. **Progress in Organic Coating** ,v.46, p.91-96, 2003. Disponível em: < [www.elsevier.com/locate/porgcoat](http://www.elsevier.com/locate/porgcoat) >Acesso em: 13 set.2005.

BERNARDO,P.E.H.; CAMARGO,C.D.; COSTA,N.G. Avaliação do Processo de Corrosão em Folha-de-Flandres com e sem revestimento orgânico interno, utilizados em conservas de pêssegos 6° COTEQ, 22° CONBRASCOR, Salvador-Bahia, agosto 2002.

- BASTIDAS, J.M.; CABAÑES, J.M.;CATTALÁ, R. Evaluation of prolonged exposure of lacquered tinplate cans to a citrate buffer solution using electrochemical techniques. **Progress in Organic Coatings** v.30, p.9-14, 1997.
- BELLUCCI, F.;CARBONINI, P.;MONETTA, T.;NICODEMU, L.;SCATTEIA, B. Electrochemical characterization of multilayer organic coatings. **Progress in Organic Coatings** v.29 p.13-20, 1996.
- BETHENCOURT, M.;BOTANA, F.J.; CANO, M.J.; OSUNA, R.M.; MARCOS, M. .Degradation mechanism of an acrylic water-based paint to steels. **Progress in Organic Coatings** ,v.47, p.164-169, 2003.
- BONORA,P.L., DEFLORIAN L., FEDRIZZI L., Electrochemical Impedance Spectroscopy as a toll for investigating under paint corrosion, **Electrochemical ACTA**, v.41, no,7-8,p.1073-1082, 1996.
- BRASIL. Ministério da saúde- Secretaria de Vigilância sanitária. Portaria n. 28, de 18 de março de 1996. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais de embalagens e equipamentos metálicos em contato com alimentos. Diário oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 25 mar. 1996. v.55, Seção 1, p.4692-4693.
- BUTTREY, F.E.; McAlister, J.A.; McMURRAY, H.N. Advanced electrochemical methods for food can evaluation. **Iron making and Steelmaking**, v.26, nº 4, p.291-294, 1999.
- CALDERÓN J. A.; BUITRAGO C.. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión de recipientes de hojalata em diferentes soluciones usando técnicas eletroquímicas. **Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia**, nº.42, p.30-37, Diciembre, 2007.
- CATALÁ, R.; CARBANES, J.M.; BASTIDAS, J.M.. Na impedance study on the corrosion properties of lacquered tinplate cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce. v.40,p.1455-1467,1998.

- CALZAVARRA, B.B.G. Cupuaçuzeiro. Recomendações Básicas 1. EMBRAPA/CEPATU, Belém,1984.
- CHAAR, J.M. Composição do cupuaçu (*Theo bromia grandiflorum*) e do seu néctar por meios físicos e químicos. 1980. 110f. Dissertação ( Mestrado), UFRJ, In. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- CORAL, R.P.S.P.Cupuaçu: do plantio a colheita. Belém, Bol.SAGRI,2000
- DANTAS,S.T. (coord). Embalagens metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas. Campinas, SP. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas 1999.
- DANTAS, S.T.; ANJOS, V.D.A., SEGANTINI, E.; GATTI, J.A.B. Avaliação da qualidade de Embalagens Metálicas: Aço e Alumínio. CETEA/ITAL, Campinas, 1996.
- DA SILVA, R.M. Estudo do sistema Reprodutivo e Divergência Genética em Cupuaçuzeiro., 1996. 151p. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Universidade de São Paulo. Piracicaba.
- DAMBORENEA, J.J. de; COND A.. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. **Corrosion Science** v.44,p.1555-1567, 2002.
- DUVAL, S.; CAMBERLINE,Y.; GLOTIN, M; KEDDAM, M.; ROPITAL, F.; TAKENOUTI, H. Characterization of organic coatings in sour media and influence of polymer structure on corrosion performance. **Progress in Organic Coatings** v.39, pp. 15-22, 2000.
- FARIAS, E.V. Avaliação do desempenho de latas de folhas –de- flandres por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica e do acompanhamento da estocagem de palmito de pupunha (*Bactris gasipaes*) enlatado. 2000.146f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- FARIAS, E.V. Corrosão dos Materiais Metálicos Utilizados em Embalagens Para Alimentos. In: Interação de Embalagens Metálicas com Produtos Alimentícios, CETEA/ ITAL Campinas, p. 28-39, 1989.
- FELIPE, A.M.P.F.; FREIRE, M.T.A.; GATTI, J.B.; SOUZA, M.E.P.; FREIRE, C.M.A. Avaliação do desempenho do envernizamento interno de latas em folha-de-flandres por espectroscopia de Impedância Eletroquímica- Resultados preliminares. . In: Intercorr 2008, 2008, Recife. Intercorr 2008 - 28º Congresso Brasileiro de Corrosão - 2nd Corrosion Meeting, 2008.
- FERNANDES, M.H.C. Vida de prateleira de alimentos enlatados de origem vegetal. Bol. ITAL, Campinas v.19, n.3, 1982 p.227-252.
- GONDIM, T.M.S.; THOMAZINI, M.J.; CAVALCANTE, M.J.B.; SOUZA, J.M.L. Aspectos da Produção de Cupuaçu, Embrapa /Acre, 67, Dez. /2001.
- HOLLAENDER, J. Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Food Additives and Contaminants**, v.14, nº 6, 1997, p.617-626
- HOMMA, A.K.O. Cupuaçu: Potencialidade e mercado, algumas especulações. In: I Workshop sobre as culturas de cupuaçu e pupunha. 1996, Manaus. Anais. Manaus-AM: EMBRAPA – CPAA, 1996. p.170.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas Adolfo Lutz. São Paulo, 1985
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Levantamento sistemático da Produção Agrícola: DPE-DEAGRO. Disponível em:< <http://www.sidra.ibge.br>> Acesso em: agosto de 2007.
- JESUS, L.F.O.; OLIVEIRA, A.C.C.; SOUSA, C.L. Qualidade microbiológica e físico-química de polpas de cupuaçu in natura e congeladas comercializadas na cidade de Belém-Pa.: In: Congresso brasileiro de ciência e tecnologia de alimentos 17, 2002 Porto Alegre. v.1, p12-15.

- KENDIG, M.; JEANJAQUET, S.; BROWN, R.; THOMAS, F. Rapid Electrochemical Assessment of paint. **Journal of Coatings Technology**, v.68, no. 63, p. 39-47, Dec. 1996.
- KERN, P.; BANER, A.L.; LANGE, J. Electrochemical Impedance Spectroscopy as Tool for Investigating the Quality and Performance of coated Food Cans. **Journal of Coatings Technology**, v.71 no. 899, Dec 1999.
- MACDONALD, J.R., Impedance Spectroscopy 1 ed., Nova York, John Wiley e Sons, 1987.
- MALSHE, V.C.; NIVERDITA, S.; SANGAJ. Permeability of polymers in protective organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.50, p.28-39, 2004. Disponível em: <[www.elsevier.com/locate/porgcoat](http://www.elsevier.com/locate/porgcoat)> Acesso em: 18 set.2005.
- MANNHEIM, C. & PASSY, N. Internal corrosion and shelf-life of food cans and methods evaluation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.17, n.4, p.371-407, 1982.
- MANFREDI, L.B.; GINÉS, M.J.L.; BENÍTEZ, G.J.; EGLI, W.A.; RISSONE, H.; VÁSQUEZ, A.. use of epoxy-phenolic lacquers in food can coatings: Characterization of lacquers and cured films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.95, p.1448-1458, 2005.
- 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, p.285-298, 1987.
- MARGARIT, I.C.P. Sobre o uso de Revestimentos e Proteção catódica.1997. 113f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MONTANARI, A.; PEZZANI, A.; CASSARÀ, A.; MILANESE, G. BARBIERI, G. The impedance method for assessment of the shelf life of metal packs. Parma: Stazione Sperimentale per L'Industria delle Conserve Alimentari, s.d., 35p.
- MONTANARI, A.; PEZZANI, A.; CASSARÀ, A.; QUARANTA, A.; LUPI, R. Quality of organic coatings for food cans: evaluation techniques and prospects of improvement. **Progress in Organic Coatings**, v.29, p.159-165, 1996.

- MÜLLER, C. H. .Cupuaçu. Coleção Plantar. Série Vermelha: Fruteiras. EMBRAPA-CPATU-SFI. Brasília, 1995.
- NEWELL, G.J.; MAC FARLANE, J.D. Expanded Table for multiple comparasion procedu....in the Analysis of Raned.
- NUNES, L.; P.; LOBO, A.; C.; Pintura Indutrial na Proteção Anticorrosiva. 3ª. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.315p.
- OLIVEIRA, M.L.S. Contribuição ao aproveitamento industrial do cupuaçu.(Theo broma grandiflorum schum) 1981.72p. Dissertação(Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- PALMIERI, A.; MONTANARI, A.; FASANARO, G. De-tinning corrosion of cans filled with tomato products. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v.39, nº 3, p.198-208, 2004.
- SARANTÓPOULOS, C.I.G.L; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, R.H.C. Embalagens Plásticas Flexíveis .Campinas; ITAL/,2002. 265p.
- SARON, E.S. et al. Viabilidade da redução da camada de estanho em Latas de Aço para suco de Maracujá pronto para beber.Disponível em:<<http://www.ital.sp.gov.br/bj/artigos/bjft/2006/p06261.pdf>>.Acesso em: 2 de maio de 2007.
- SOUZA, M.E.P. Avaliação de Revestimentos Híbridos Organo-inorgânicos e de Resinas Polissiloxanas aplicadas sobre Aço Galvanizado e sobre Camadas de Zn-Fe,2006, 91f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- THIERRY, D.; AMIRUNDI, A. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals . **Progress in Organic Coatings** v.26, p.1-28, 1995.

**Tin can processing:** Disponível em: <[http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/recycling-metals/tin\\_cans.php](http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/recycling-metals/tin_cans.php)>. Acesso em: 25de outubro de 2008.

VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D.F. Compendium of methods for the Microbiological Examination of foods. 3 Ed. Washington: American Public Health Association, 1992, 1219 p.

VENTURIERI, G.A.;ALVES, M.L.B.; NOGUEIRA, M.D. O cultivo do cupuaçuzeiro. Informativo Soc. BRAS. Frutic. v.4,n.1 p.15-17. 1985.

VENTURIERI, G.A. Cupuaçu: A espécie, sua cultura, usos e processamento. Belém: Clube do Cupu, 108f. 1993.

VILLACHIA, H. Frutales y hortalizas promisorios de la Amazônia. Tratado de Cooperacion Amazônica, Lima-Peru, 1996, 367p.

WESTING, E.P.M.;FERRARI, G.M.; WIT, J.H.W.The Determination of Coating Performance With Impedance Measurements – I. **Coating Polymer Properties**. Corrosion Science v.34 no. 9, p.1512-1530, 1993.

WHITE, J.C.P. Predictive testing of internally coated food cans. **Journal of Corrosion Science and Engineering**, v.2 p.27, 1999. Disponível em < [www2.umist.ac.uk/corrosion/JCSE](http://www2.umist.ac.uk/corrosion/JCSE)> Acesso em : 10 jan. 2004.

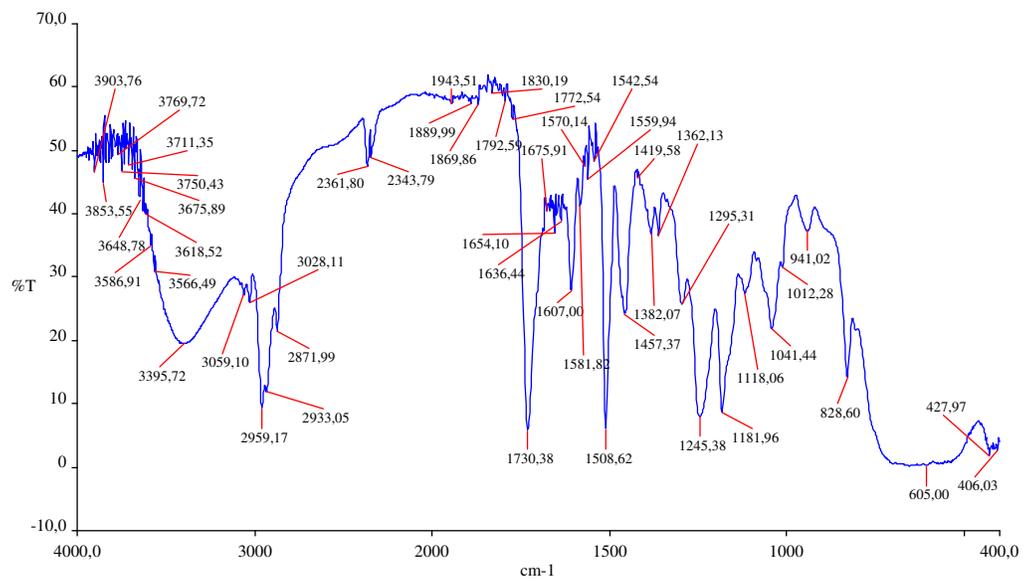
WILLIAMS, J.;JESSOP, K. Application of the AC impedance method for evaluation of tinplate/lacquer/food systems. In: **International Tinplate Conference. 4. Proceedings...**,London, 1998. p. 241-251.

YASEEN, M.; SATHYANARAYANA, M.N. Role of promoters in improving adhesion of organic coating to a substrate. **Progress in Organic Coatings**, v.26, p.275-313, 1995.

# ANEXOS

## Anexo I

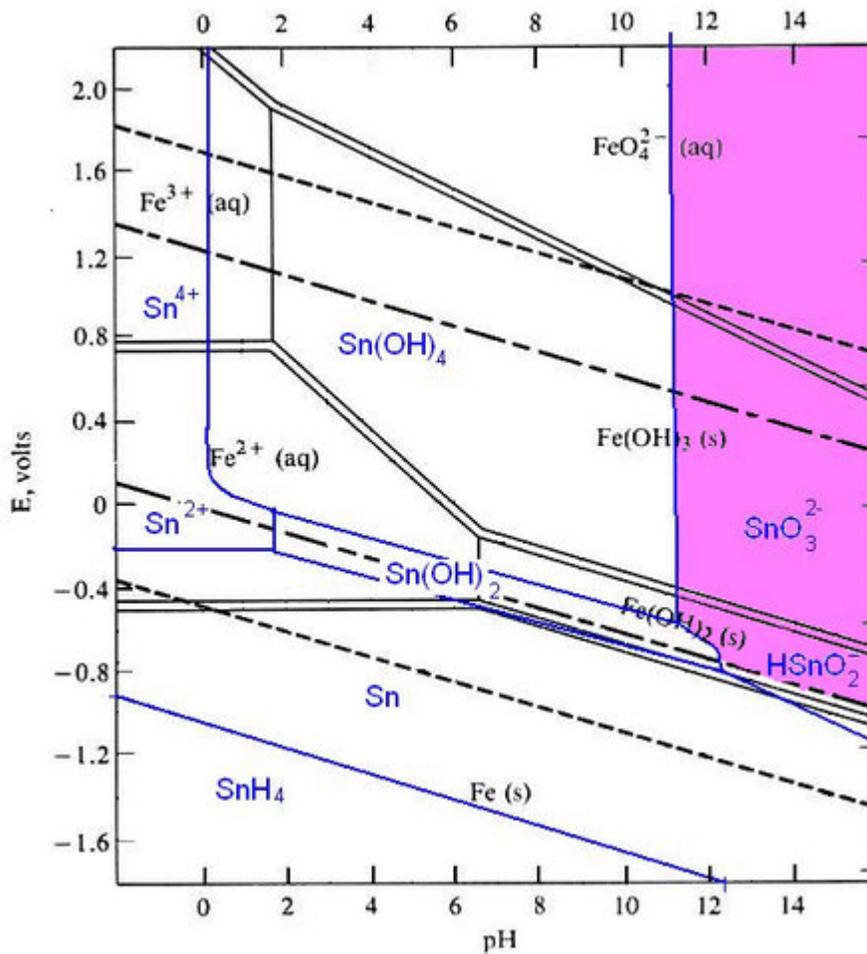
Espectro do infravermelho do revestimento interno das embalagens em folhas-de-flandres para a polpa de cupuaçu.



**Figura AI** - Espectro do Infravermelho para o verniz aplicado ao corpo da lata

## Anexo II

O diagrama de Pourbaix para o ferro e o estanho apresentado descreve a estabilidade termodinâmica dos metais em função do pH de soluções aquosas.

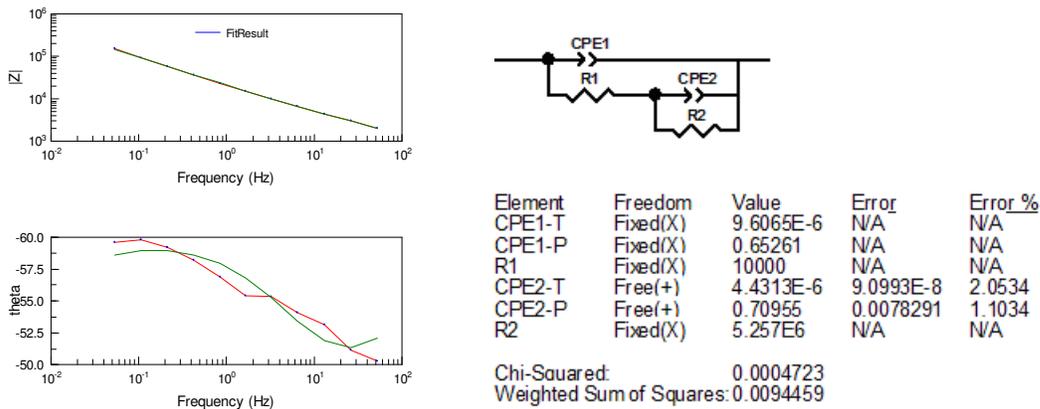


**Figura AII** - Diagrama de Pourbaix para o ferro e estanho

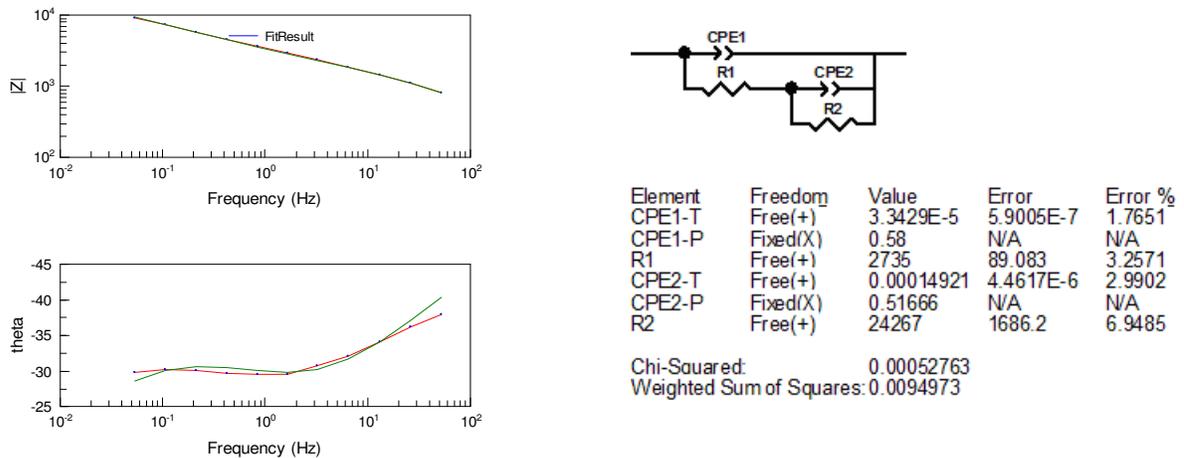
Fonte: [http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/recycling-metals/tin\\_cans.php](http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/recycling-metals/tin_cans.php)

### Anexo III

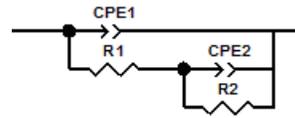
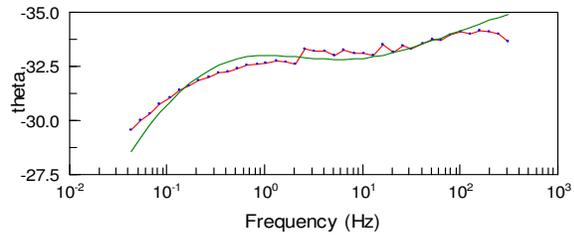
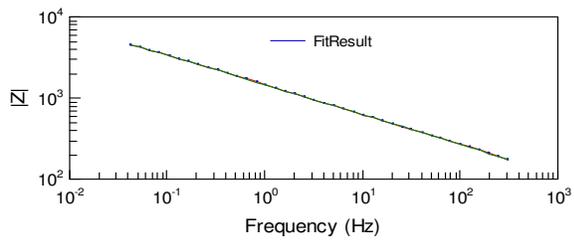
Os gráficos obtidos dos ajustes dos ensaios de impedância por meio do programa Zview, assim como os valores dos circuito com seus respectivos erros, são apresentados a seguir.



**Figura AIII.1** - Resultado do ajuste para o sistema avaliado no tempo 0 (inicial)



**Figura AIII.2** - Resultado do ajuste para o sistema avaliado em 90 dias de estocagem.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
CPE1-T	Free(+)	0.00024701	8.9065E-7	0.36057
CPE1-P	Fixed(X)	0.40806	N/A	N/A
R1	Free(+)	2976	98.139	3.2977
CPE2-T	Free(+)	8.3943E-5	1.8169E-6	2.1644
CPE2-P	Fixed(X)	0.547	N/A	N/A
R2	Free(+)	14168	258.27	1.8229

Chi-Squared: 9.416E-5  
 Weighted Sum of Squares: 0.0071561

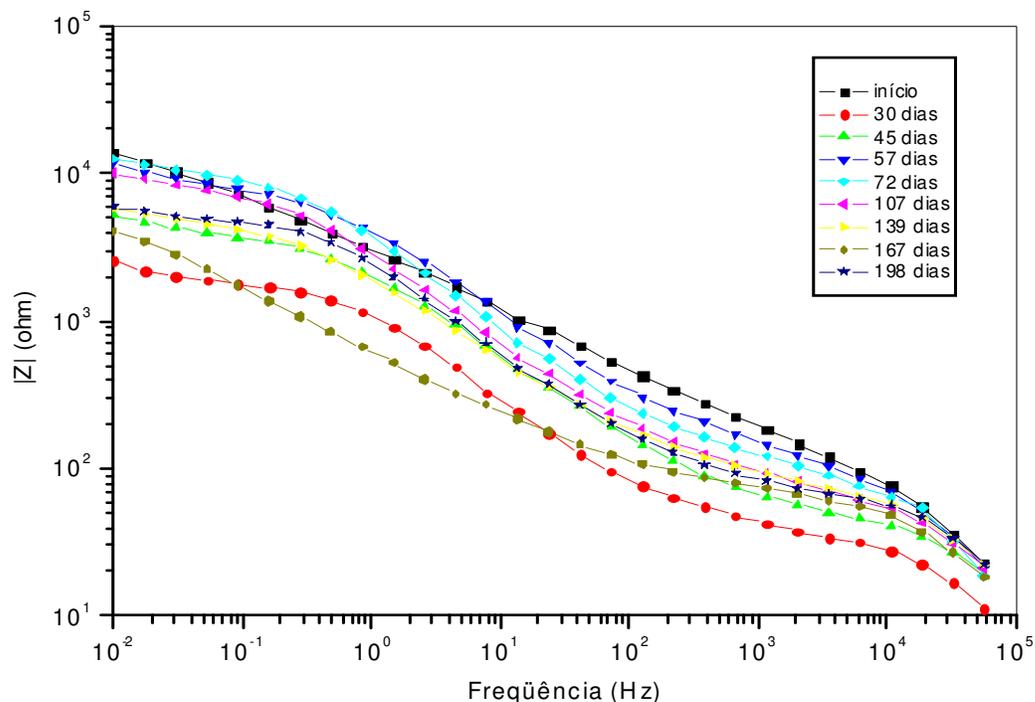
**Figura AIII.3** - Resultado do ajuste para o sistema avaliado em 180 dias de estocagem.

## **Apêndice**

### **Avaliação das características do revestimento epóxi fenólico de latas em folha-de-flandres na estocagem de um produto de cupuaçu na forma de doce, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).**

Compararam-se alguns dados obtidos experimentalmente em um produto também de cupuaçu na forma de doce, acondicionado em latas com revestimento epóxi fenólico, aos obtidos a partir do envase da polpa de cupuaçu em latas revestidas internamente, visto que o revestimento epóxi-fenólico é muito utilizado em embalagens metálicas no envase de alimentos (CATALÁ, CABAÑES E BASTIDAS, 1998).

Estudos realizados por Felipe et. al. (2008), em doce de cupuaçu acondicionado em embalagens metálicas com a mesma especificação da camada de estanho ( $2,0/2,0 \text{ g/m}^2$ ), revestida internamente com duas camadas de resina epóxi fenólica, verificou que também é observado um decréscimo da impedância com o tempo Figura AP.1, embora a resina epóxi fenólica seja indicada no acondicionamento de frutas, vegetais como também em carnes e bebidas.



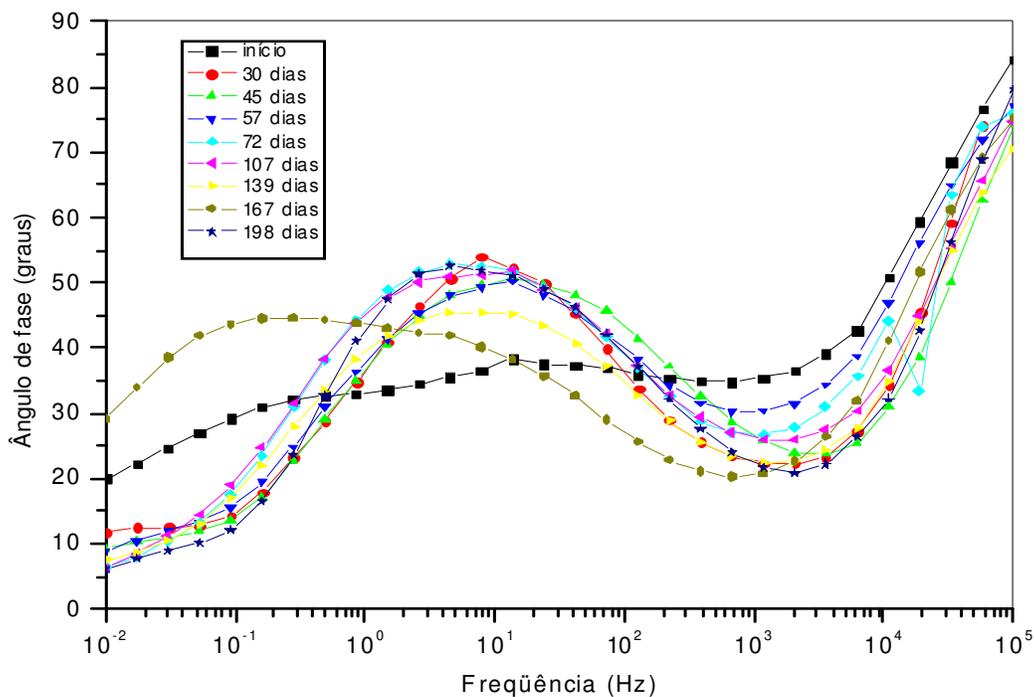
**Figura AP 1** - Gráfico Bode  $|Z|$  para a embalagem contendo o doce de cupuaçu com revestimento epoxi - fenólico.

A resina epóxi apresenta em baixas frequências comportamento também capacitivo, com a impedância na faixa de  $10^4 \Omega$ . No caso do revestimento usado no acondicionamento da polpa de cupuaçu Figura 15, a impedância inicial foi de aproximadamente  $10^5 \Omega$ , um valor maior talvez pela presença de óxido de titânio, pigmento adicionado à resina, que pode influir na diminuição de poros existentes nos revestimentos.

Com os dados obtidos no gráfico Bode fase analisado para a lata sem revestimento orgânico Figura 17, no experimento anterior, pode-se avaliar o comportamento do revestimento epóxi fenólico utilizado como barreira ao contato alimento embalagem metálica e doce de cupuaçu.

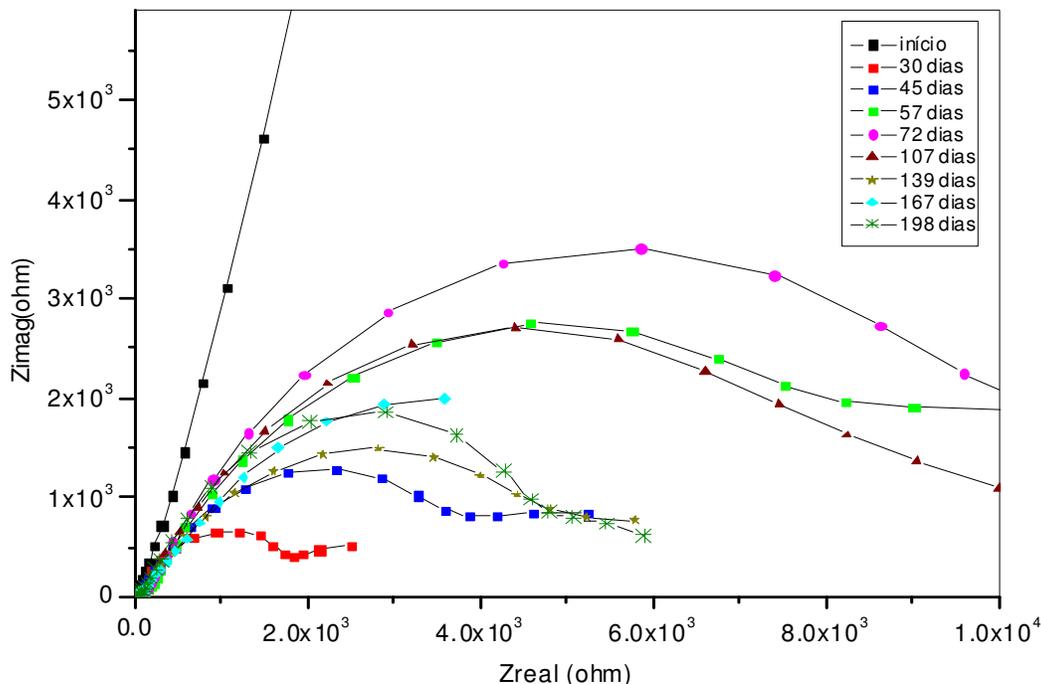
Na Figura AP.2 é mostrado o comportamento para o revestimento epóxi fenólico no gráfico Bode Fase, para a lata contendo o doce de cupuaçu. Um decréscimo semelhante ao ocorrido nas embalagens com a polpa de cupuaçu é verificado na frequência de 10 Hz para o ângulo de fase.

Em todo o período avaliado o revestimento apresenta características protetivas no início, mas esse comportamento é alterado logo após os primeiros tempos de estocagem. Na frequência de 10 Hz no gráfico Bode fase o perfil do espectro apresenta ângulo de fase próximo a 60°, este foi o valor encontrado no espectro do gráfico Bode fase, para o substrato metálico (folha de flandres) apresentado na Figura 17, ou seja, também na embalagem metálica revestida com resina epóxi-fenólica é observada em baixas frequências a interação eletrólito substrato metálico, com ângulos de fase abaixo de 60° o que sugere que o revestimento provavelmente perdeu sua característica de proteção, permitindo o contato do metal com o alimento.



**Figura AP 2-** Gráfico Bode fase para a embalagem com revestimento epoxi-fenólico contendo o doce de cupuaçu.

A Figura AP.3 mostra o Gráfico de Nyquist para o comportamento da embalagem metálica revestida internamente com resina epóxi fenólica durante a estocagem.



**Figura AP 3** - Gráfico de Nyquist para a embalagem com revestimento epoxi-fenólico contendo o doce de cupuaçu.

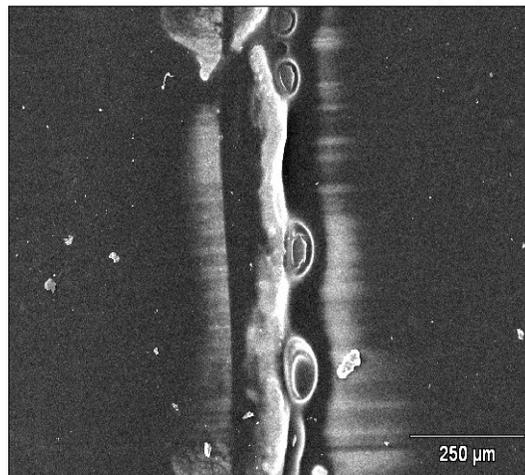
O perfil no início mostra o módulo de impedância elevado e no decorrer do tempo decresce, mostrando aos 30 e 45 dias o aspecto bem reduzido que depois volta a elevar-se, esse perfil também é notado no revestimento das embalagens inicialmente estudadas com a polpa de cupuaçu, porém com menos evidência, mas se observadas as imagens das análises de microscopia de varredura, Figuras 24 (resina da lata com a polpa) e AP.5 (resina epoxi-fenólica da lata com o doce), nota-se aos 30 dias em ambos os revestimentos, alterações na região de costura.

Segundo Buttrey; McIister & Murray (1999), nesse período as alterações observadas no perfil de Nyquist podem estar relacionadas aos processos de hidratação e migração no filme polimérico.

## **Avaliação das Características do revestimento epóxi-fenólico antes e após o período de estocagem através de microscopia de varredura (MEV).**

As Figuras AP.4 e AP.5 apresentam o aspecto do revestimento com a aplicação de duas camadas de verniz epóxi-fenólico, utilizado nas embalagens metálicas com as mesmas características da folha de flandres utilizada nas embalagens revestidas internamente no acondicionamento da polpa de cupuaçu.

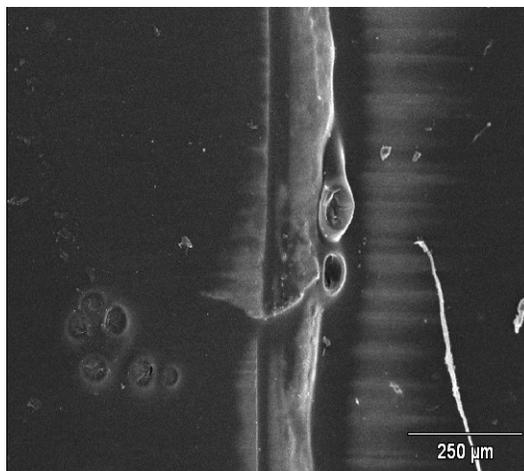
Na figura AP.4, é observado o comportamento inicial da embalagem, ante do envase do doce de cupuaçu.



**Figura AP 4-** Aspecto do revestimento epóxi-fenólico antes de ser usado

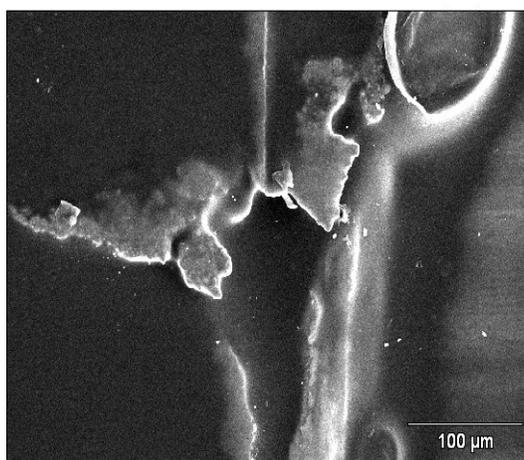
Observa-se que a aplicação de duas camadas de verniz promove o aspecto mais uniforme, sem poros tão visíveis como na embalagem que acondicionou a polpa de cupuaçu.

Na figura AP.5 é notado que os glóbulos formados na região da costura vão se modificando, como se fossem penetrando para camadas mais interiores do revestimento. Observa-se que a utilização de duas camadas de verniz, dá um aspecto mais espesso ao revestimento, com formações de empolamento ou bolhas, mesmo em regiões mais distantes da costura.



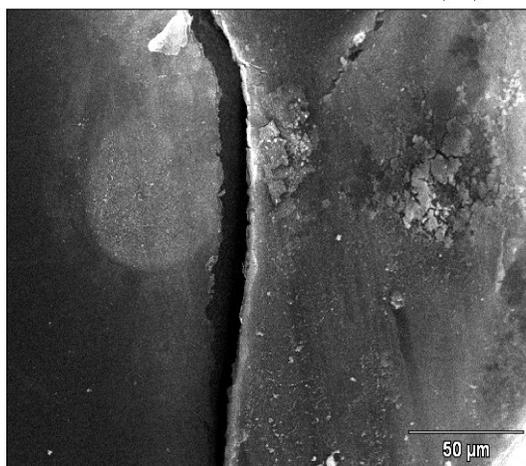
**Figura AP 5-** Aspecto do revestimento aos 30 dias de estocagem próximo a costura.

A Figura AP.6 mostra que aos 75 dias de estocagem é observado o aumento do número de defeitos, com alterações que propiciam o destacamento do verniz.



**Figura AP 6-** Aspecto do revestimento aos 75 dias de estocagem próximo a costura.

A visualização de mais regiões de empolamento no verniz é evidenciada ao longo da estocagem. Na figura AP.7, percebe-se que há um aumento na profundidade dos defeitos, que poderão comprometer a capacidade protetiva dos revestimentos.



**Figura AP 7-** Aspecto do revestimento após 180 dias de estocagem região próxima a costura.

Na Figura AP.7 observa-se o aspecto de trincas no revestimento, apresentando tendências ao destacamento do filme da embalagem. O fato da aplicação de duas camadas de verniz pode permitir a diminuição do número de poros, porém com os processos físicos e químicos que ocorrem com o decorrer do tempo, nota-se que este revestimento pode ser mais susceptível ao aparecimento de trincas promovendo o destacamento do verniz seu enfraquecimento e como consequência a perda de suas características protetivas.