



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

SULFURAÇÃO NEGRA EM CARNE ENLATADA

Ana Paula da Silva **Bernardo**^{1a}; Fiorella B. Hellmeister **Dantas**^{1b}; Sílvia Tondella **Dantas**^{1c}; Marise Aparecida Rodrigues **Pollonio**^{2d}

¹Instituto de Tecnologia de Alimentos, Departamento/Centro de Tecnologia de Embalagem;

²Faculdade de Engenharia de Alimentos – Unicamp

Nº 13208

RESUMO - *O estudo teve por objetivo avaliar os parâmetros que promovem a sulfuração negra em produto cárneo em conserva (corned beef) através da análise da composição das manchas utilizando-se as técnicas de espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX), assim como buscar um recurso tecnológico aplicável para reduzir ou evitar a ocorrência da sulfuração negra em carne enlatada (corned beef). Para isso, realizou-se também ensaios de avaliação de resistência à sulfuração, com variações no tratamento térmico e adição de Zinco e EDTA.*

Os resultados mostraram que havia exposição do material metálico, e que há diferenças entre as regiões com e sem a presença de mancha de sulfuração negra, associada ao grupo carbonila. Os resultados do ensaio de resistência à sulfuração indicaram que os componentes adicionados não impediram a ocorrência de sulfuração nas concentrações adicionadas, porém foram verificadas diferenças na face externa das tampas nos ensaios a 125 °C/65 min, indicando que em concentração superior eles podem contribuir significativamente para a redução do problema.

Palavras-chaves: lata, *corned beef*, sulfuração negra, microscopia

^a Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, ana.paula.sbernardo@gmail.com.

^b Orientadora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP, fiorella@ital.sp.gov.br.

^c Colaboradora: Pesquisadora, CETEA/ITAL, Campinas-SP.

^d Colaboradora: Professora, FEA/UNICAMP, Campinas-SP.



ABSTRACT - *The study had been aimed to evaluate the parameters that promote the sulphide black in canned meat product (corned beef) through the analysis of the stains' composition using the techniques of infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and microanalysis X-ray energy dispersive (EDX), as well as to search for a proper technological resource in order to reduce or to prevent the occurrence of sulphide black in canned meat (corned beef). To do this, it has also been done evaluation tests of sulphide resistance with variations in the heat treatment and with the addition of Zinc and EDTA.*

The results has shown that there was exposure of metallic material, and that there are differences between the regions with and without the presence of sulphide black stain, associated with the carbonyl group. The results of the sulphide resistance test has indicated that the added components do not prevent the occurrence of sulphide in the concentrations added, but differences have been observed in the external face of the caps in tests at 125 °C/65 min, indicating that a higher concentration they can contribute significantly to reduce the problem.

Key-words: can, corned beef, sulphide black, microscopy

1. INTRODUÇÃO

A sulfuração é um termo genérico utilizado para definir os processos de descoloração que ocorrem internamente nas latas durante o acondicionamento de produtos alimentícios. Resulta da reação dos produtos denominados sulfurosos com alguns componentes da embalagem, o estanho ou o ferro, formando sulfetos coloridos, em tonalidade marrom, arroxeadas ou negras. A sulfuração não representa perigo do ponto de vista de saúde pública, não altera sabor, odor e nem o valor nutritivo do produto e também não resulta em falha da embalagem, causa apenas alterações na aparência (DANTAS, 1999).

A presença de sulfuração negra encontrada em algumas ocasiões no interior das embalagens de *corned beef* tem provocado prejuízos econômicos e um forte impacto negativo às marcas exportadoras do produto e ao país. Sendo assim, este projeto teve como objetivo avaliar a composição das manchas de sulfuração negra em produto cárneo em conserva (*corned beef*) utilizando-se as técnicas de espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX), assim como buscar um recurso tecnológico aplicável para reduzir ou evitar a ocorrência da sulfuração negra em carne enlatada (*corned beef*).



2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX)

Corpos de prova com ou sem problema, assim como o produto com mancha negra foram selecionados pela avaliação visual para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX) nos equipamentos ZEISS, modelo DSM 940A, e Oxford, modelo Link Isis, utilizando janela de berílio, para verificação dos elementos presentes e avaliação da topografia de acordo com metodologia descrita em Goldstein (1982). Anteriormente à análise por MEV, os corpos de prova e o produto (conforme procedimento descrito acima) foram submetidos a recobrimento com carbono ou ouro em um metalizador, marca *Balzers*, modelo SCD 050.

2.2 Espectroscopia de Infravermelho

As manchas negras foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho, em equipamento marca Perkin Elmer modelo FT-IR Spectrum 100 empregando-se a técnica de transmitância pela leitura direta do produto. Foram realizadas determinações em manchas de três latas.

2.3 Avaliação da Resistência à Sulfuração

A Avaliação da Resistência à Sulfuração foi realizada segundo a metodologia descrita por Britton (1975), alterando-se alguns parâmetros como tratamento térmico e realizando-se adição de zinco e EDTA em diferentes concentrações à solução de L-Cisteína 3%.

Foram utilizados os tratamentos térmicos de 125 °C por 65 minutos e 121 °C por 80 minutos, além da condição indicada pelo autor (110 °C por 120 minutos). As concentrações de zinco utilizadas foram iguais a 10 ppm e 50 ppm, e as concentrações de EDTA iguais a 0,0025 g/100 g e 0,02 g/100 g. As tampas das latas (2,8 g/m² de estanho total e verniz epóxi-fenólico com pasta de alumínio) foram avaliadas em triplicata e foram realizados ensaios com todos os tratamentos térmicos variando-se as concentrações dos reagentes, e ensaios sem a adição destes. Na Figura 1 são apresentadas fotografias ilustrando a preparação das tampas e sistema utilizado no ensaio.

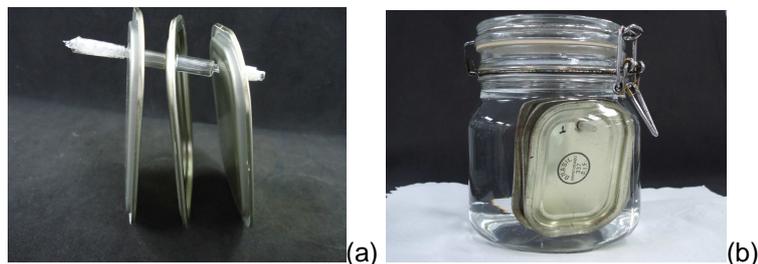


FIGURA 1. Fotografias (a) das tampas e (b) do pote hermético com as tampas utilizado no ensaio de resistência à sulfuração.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDX)

A Figura 2 apresenta microfotografias obtidas em sistema MEV/EDX das regiões com mancha negra nas tampas das latas de *corned beef*. A análise de topografia das tampas das latas de *corned beef* permitiu confirmar a presença de defeito no verniz mesmo nas regiões em que não foi possível visualizá-lo através do estereomicroscópio.

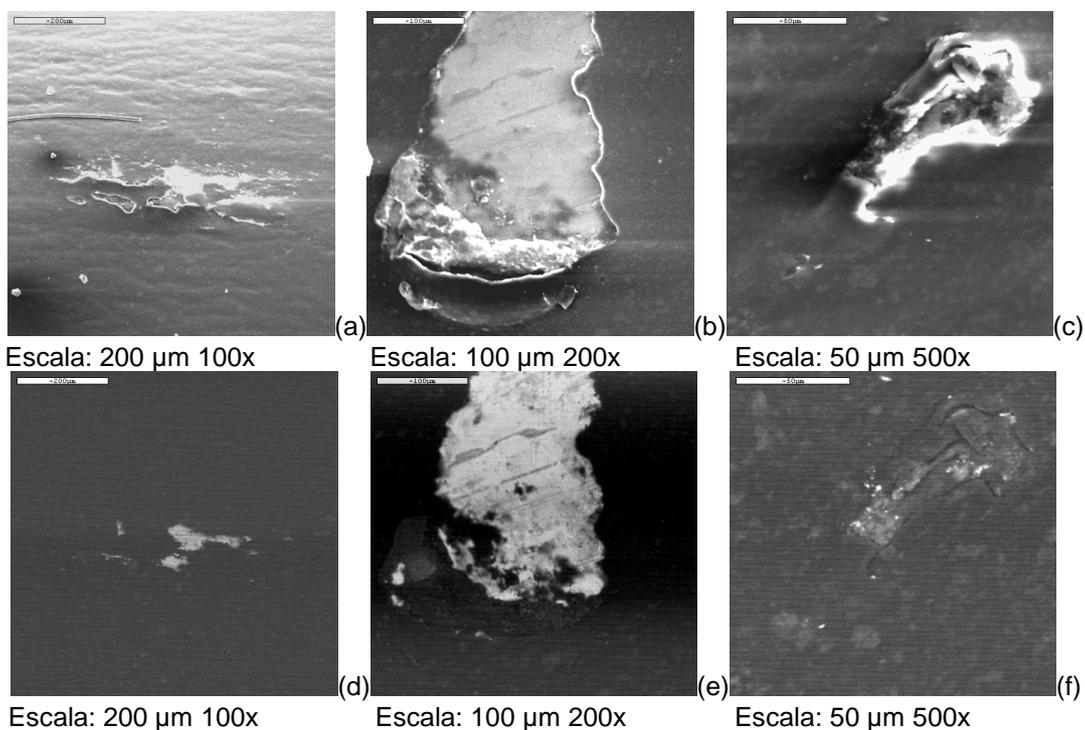


FIGURA 2. Microfotografias dos corpos de prova das regiões avaliadas das tampas com mancha negra, obtidas em sistema MEV/EDX operando com aumentos variados: (a), (b), (d) e (e) tampa com camada de estanho de 5,6 g/m², supercura de verniz e tratamento térmico de 121 °C/80 min, com defeito identificado no verniz, (c) e (f) tampa com camada de estanho de 2,8 g/m², supercura de verniz e tratamento térmico de 121



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

°C/80 min, sem defeito identificado no verniz. As fotografias (a), (b) e (c) foram obtidas em detector SE e as (d), (e) e (f) foram obtidas em detector BSE.

Na Tabela 1 são apresentados os elementos químicos verificados na avaliação da superfície das tampas das latas de *corned beef* com manchas de sulfuração negra e do produto. Os elementos sem número à direita indicam terem sido verificados em 100% dos espectros obtidos. Valores entre parênteses correspondem à ocorrência de cada elemento, em porcentagem relativa.

Tabela 1. Elementos químicos verificados na avaliação da superfície interna das tampas das latas de *corned beef* em região com a presença de sulfuração e do produto.

Região	Elementos majoritários	Outros elementos
Com mancha	Fe, Sn (92%)	S (81%), Cl (52%), P (26%), Ca (15%), Si (11%), Al (11%)
Com fratura no verniz	Sn	Fe, Al, S, P (62%), Cl (25%)
Verniz	Al	Sn, Fe, Cl (36%), S (27%)
Produto	Cl (89%)	S (56%), P (56%), Al (33%), Fe (22%)

Cl/Si/Ca/Fe/P/S/Al/Sn: Cloro/Silício/Cálcio/Ferro/Fósforo/Enxofre/Alumínio/Estanho

A análise dos resultados apresentados da Tabela 1 permitiu verificar a presença de S, Cl, P, Ca, Si e Al na região em que havia mancha, além disso, em 100% dos espectros havia Fe, assim como 92% apresentaram Sn. Em relação aos espectros que representam fratura no verniz, 100% deles apresentaram Sn, Fe, Al e S, alguns deles apresentaram P e Cl, e apenas um espectro apresentou Si. A região do verniz apresentou Al, Sn e Fe em 100% dos espectros, alguns deles apresentaram Cl e S, e apenas em um dos espectros apresentou P. Os espectros do produto indicaram Cl como elemento majoritário e S, P, Al e Fe como outros elementos, além disso, um dos espectros indicou a presença de Na e K. A presença de Cl, P, Ca e Si pode estar relacionada à composição do produto (*corned beef*), o Al está presente devido à composição do verniz, já a presença de Fe e Sn na maior parte dos espectros obtidos deve-se ao material metálico (folha de flandres) da embalagem, e o S é devido à mancha de sulfuração negra que estava presente nas tampas avaliadas. A maior parte dos espectros obtidos apresentou P e Cl e a presença deles em tantos espectros pode indicar uma relação entre eles e a reação de sulfuração, sendo eles importantes para que esta ocorra. Charbonneau (2001) também verificou a presença de Fe e P em manchas negras de sulfuração em latas de pescados, porém não identificou a presença de S, diferentemente de Kontominas et al. (2006) que observaram a presença desse elemento também em latas de pescado. Charbonneau (2001) concluiu que o produto formado era Fe_3PO_4 e Kontominas et al. (2006) que o produto formado era o FeS.

3.2 Espectroscopia de Infravermelho

Na Figura 3 são apresentados os espectros obtidos por meio de espectroscopia de infravermelho do produto com e sem mancha de sulfuração negra.

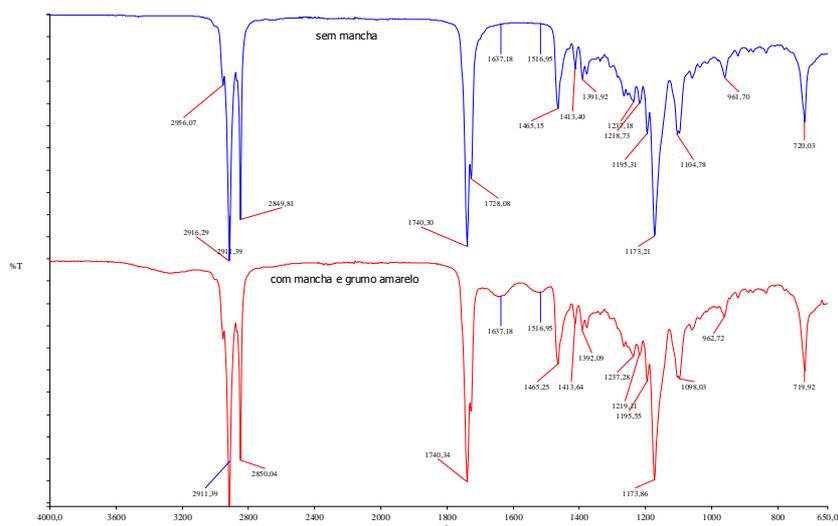


FIGURA 3. Espectros obtidos por meio de espectroscopia de infravermelho dos produtos com e sem mancha, respectivamente.

Por meio dos espectros obtidos nota-se que há diferença entre as regiões com e sem mancha de sulfuração negra. De acordo com a avaliação realizada, as possíveis unidades estruturais dessa diferença são os compostos do grupo carbonila, que são estruturas presentes na gordura, o grupo carbonila (C=O) reage com grupo hidroxila (OH) formando os ácidos graxos (COOH), e estes junto com os gliceróis formam a gordura.

3.3 Avaliação da Resistência à Sulfuração

Considerando o parâmetro presença ou ausência da mancha de sulfuração negra, a avaliação da resistência da tampa quando submetida às condições de ensaio com as soluções de L-cisteína não apresentou diferença estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%, conforme apresentado na Tabela 2.

TABELA 2. Análise de variância (ANOVA) das tampas após ensaio com solução adicionada de Zinco e de EDTA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-p	F crítico
Entre grupos	6,5128	5	1,3025	1,6982	0,1359	2,2536
Dentro dos grupos	174,8717	228	0,7669			
Total	181,3846	233				

A análise descritiva dos dados mostrou que a diferença entre as médias é muito pequena e que a variabilidade é muito grande, como podemos observar pelos gráficos da Figura 4.

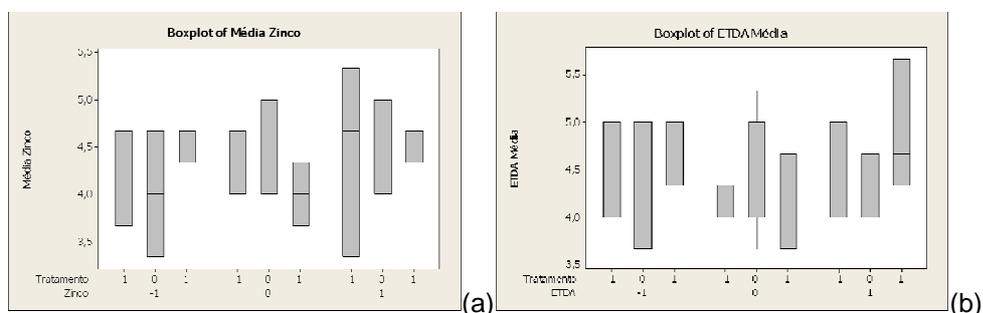


FIGURA 4. Gráficos ilustrando a análise descritiva dos resultados dos experimentos com solução adicionada de Zinco (a) e de EDTA (b).

Entretanto, durante a avaliação dos corpos de prova percebeu-se que a face externa, revestida com verniz que permite a visualização das manchas de sulfuração pelo estanho, apresentava diferença de tonalidade em função dos tratamentos. Uma nova avaliação considerando-se apenas essa face permitiu verificar que há interação entre os tratamentos, ou seja, diferença estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%, e que o tratamento a 125 °C/ 65 min, mesmo sendo mais severo em relação à temperatura utilizada, apresentou menor incidência de manchas, já o tratamento térmico a 121 °C/80 min promoveu maior presença das manchas. Esse fato pode ser explicado pelo menor tempo de ensaio no primeiro tratamento, que pode ter prevenido presença das manchas. O tratamento a 110 °C/120 min apresentou uma quantidade de manchas intermediária a esses dois tratamentos o que também se deve ao fato de mesmo sendo o maior tempo de ensaio a temperatura foi menos severa às tampas.

Na Figura 5 são apresentadas fotografias ilustrando a face externa das tampas nos diferentes tratamentos.



FIGURA 5. Fotografias ilustrando a face externa das tampas nos diferentes tratamentos (a) 121 °C/80 min, (b) 110 °C/120 min e (c) 125 °C/65 min.

Os experimentos realizados para avaliar a resistência à sulfuração mostraram que a opção dos valores de adição do Zinco e do EDTA conforme regulamenta a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) através do Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965 e da Resolução nº5, de 04 de Fevereiro de 2013, respectivamente, foi muito conservadora e que os próximos experimentos deverão ser realizados com adições superiores.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013 13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

4. CONCLUSÃO

O estudo realizado permitiu verificar que a sulfuração negra somente ocorrerá se houver exposição do ferro e que há influência de potencializadores de corrosão como o cloro. Além disso, permitiu verificar que a presença da mancha promove alteração na estrutura molecular da gordura que compõe o produto. O estudo permitiu concluir ainda que a adição de Zinco e EDTA como ingredientes do produto para redução da ocorrência do problema pode ser uma alternativa viável desde que sejam avaliados em concentrações superiores.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ/PIBIC, pela bolsa concedida e ao CETEA/ITAL, pela oportunidade de estágio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55871, de 26 de Março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/414d248047458a7d93f3d73fbc4c6735/DECRETO+Nº+55.871,+DE+26+DE+MARÇO+DE+1965.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 10 de jul. 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 5, de 4 de Fevereiro de 2013. Aprova o uso de aditivos alimentares com suas respectivas funções e limites máximos para bebidas alcoólicas (exceto as fermentadas). Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/7c1967004e8ad8b9a2f3a28a610f4177/Bebidas+Alcoólicas+não+fermentadas+rdc0005_04_02_2013.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 10 de jul. 2013
BRITTON, S. C. et al. **Tin versus corrosion**. Middlesex International Tin Research Institute. I.T.R.I., 1975. 108p. (publication n.510).

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

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

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

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

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