

25 e 26 de setembro de 2007



em Passo Fundo, RS

## **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DE VERNIZES APLICADOS EM MONOCAMADA A ÁCIDOS ORGÂNICOS EM TAMPAS DE LATAS DE CEREAIS**

**Marieli de Lima<sup>1</sup>, Marcelo Hemkemeier<sup>1\*</sup>, Rômulo Araújo<sup>2</sup>, Neiva Löser<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade de Passo Fundo e <sup>2</sup>Litografia, Bertol S/A  
\*E-mail:marceloh@upf.br

### **RESUMO**

Os revestimentos internos são aplicados nas embalagens metálicas para proteger o metal em relação ao conteúdo, evitar contaminação e fazer barreira frente à corrosão interna. A composição do alimento e a especificação do verniz devem ser analisadas para evitar a interação entre o alimento e a lata. Objetivou-se avaliar a resistência de dois vernizes ( $V_1$  e  $V_2$ ) às soluções de ácidos orgânicos contidos nos alimentos em tampas de latas de cereais aplicados em monocamada. Foram utilizadas sessenta latas para os testes, trinta para cada tipo de verniz, envasadas com cinco tipos de soluções de ácidos orgânicos (A até E) e submetidas à autoclavagem a 121 °C/60 min/1 atm. Foram realizados testes de pH, milivoltagem, condutividade e percentual de acidez para determinar as características das soluções de ácidos orgânicos, antes e após a autoclavagem. As tampas das latas revestidas pelos dois tipos de vernizes foram avaliadas visualmente, e os resultados foram expressos em uma escala organizada em cinco graus de deterioração. Os resultados foram tratados através de análise de correlação, ANOVA e Tukey. As soluções mais agressivas foram A e B (ácido acético 3% e ácido acético 2% e cloreto de sódio 3%). A solução D (ácido láctico 1%) foi a mais inofensiva. O verniz  $V_2$  obteve o melhor desempenho. Conforme o ácido orgânico presente, os vernizes apresentaram comportamento diferente. Recomenda-se a aplicação desses vernizes em duas camadas para evitar ataque à tampa.

Palavras-chave: embalagens metálicas, revestimento interno, grau de deterioração.

### **1 INTRODUÇÃO**

A definição da compatibilidade do sistema com o alimento a ser enlatado ou das possíveis interações entre ambos depende não somente das informações obtidas por meio de ensaios para controle de qualidade de sistemas de envernizamento em materiais de embalagem, mas também de outros fatores, mesmo que para esta seja estabelecida a qualidade do verniz e de sua aplicação de forma objetiva (DANTAS et al., 1999).

A agressividade do alimento é o primeiro fator a ser considerado para a especificação de um verniz, e as características como acidez do produto e pH também dependem do tipo de ácido presente (RESS; BETTISON, 1994). Desta forma, o conhecimento do desempenho dos vernizes frente a diferentes soluções de ácidos orgânicos pode fornecer subsídios à

especificação de embalagens para produtos alimentícios e a identificação de causas de eventuais deficiências no desempenho de latas envernizadas (BUREAU; MULTON, 1995).

O fundamento dos testes é a simulação da resistência do revestimento interno que serve de barreira para evitar a interação entre o alimento e o revestimento (estanho ou cromo e o aço base) das folhas de flandres e folhas cromadas (corpo, tampa e fundo da embalagem, respectivamente), destinadas a entrar em contato com alimentos.

O objetivo do trabalho foi submeter os corpos de prova a esterilização por 121 °C a 1 atm durante 60 min para avaliar a resistência dos vernizes V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>, aplicados em monocamada em tampas de latas de cereais.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Material e métodos

Os testes foram realizados com latas revestidas com os vernizes: V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>, ambos aplicados em monocamada de 5 a 6 mg/pol<sup>2</sup> ou 7,75 a 9,3 g/m<sup>2</sup>. Para isto, foram utilizadas trinta latas para cada tipo de verniz, totalizando sessenta latas.

O teste de resistência a ácidos orgânicos foi realizado através do preparo de cinco soluções ácidas, denominadas de “Solução A a Solução E”, apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Soluções utilizadas no teste de resistência dos vernizes

Solução	Composição
A	3% ácido acético PA
B	2% ácido acético PA + 3% cloreto de sódio PA
C	0,5 % ácido cítrico PA
D	1% ácido láctico PA
E	0,25% ácido oxálico PA

As embalagens foram envasadas com as soluções e submetidas ao processo de autoclave a 121 °C/60 min/1 atm. Foram realizados testes de pH, milivoltagem, condutividade e percentual de acidez para determinar as características das soluções de ácidos orgânicos, antes e após a autoclavagem. O pH e a milivoltagem foram determinados em pHmetro, com a calibração do aparelho seguida da imersão do eletrodo na solução. A condutividade foi determinada em condutivímetro, após calibração. A acidez foi determinada através da titulação das soluções com NaOH 0,1 M, segundo a metodologia de Adolf Lutz (2000).

As tampas das latas revestidas pelos dois tipos de vernizes foram avaliadas visualmente, e os resultados foram expressos em uma escala organizada por graus de deterioração, sendo: Grau 1 – Sem nenhuma alteração; ausência de manchas, nenhuma perda de brilho e coloração; Grau 2 – Indício de manchas; Grau 3 – Presença de manchas; Grau 4 – Oxidação em pontos isolados, principalmente no relevo e Grau 5 – Oxidação disseminada em toda a tampa, principalmente no relevo.

O tratamento dos resultados foi feito através de análise de variância (ANOVA) e Tukey, ao nível de erro de 5% de significância, utilizando o *software* Statistica. A análise de correlação foi feita para verificar a interação entre os parâmetros estudados.

### 2.2 Resultados e discussão

#### 2.2.1 Características dos ácidos orgânicos

As soluções dos ácidos utilizados para a realização dos testes para os vernizes em monocamada V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>, foram avaliadas de acordo com suas características, como pH,

milivoltagem, condutividade e acidez, medidos antes dos ácidos agirem nas latas e depois das mesmas serem submetidas à autoclavagem. Essas variáveis foram estudadas através de uma análise de correlação, a fim de verificar qual parâmetro é significativo e que interfere na resistência dos vernizes. As variáveis foram: verniz, solução, grau de ataque, pH, milivoltagem (mV), condutividade (Cond.) e % acidez. A Figura 1 apresenta os resultados da análise de correlação.

Variável	VERNIZ	SOL.	G. AT.	pH	mV	COND.	% AC.
VERNIZ	1,00						
SOL.	0,00	1,00					
G. AT.	-0,31	<b>-0,65*</b>	1,00				
pH	0,18	<b>-0,56*</b>	0,29	1,00			
mV	-0,29	0,34	-0,17	-0,93	1,00		
COND.	-0,01	-0,27	0,05	-0,04	0,11	1,00	
% AC.	0,01	-0,96	<b>0,73*</b>	<b>0,58*</b>	<b>-0,39*</b>	0,08	1,00

Onde: VERNIZ = verniz das tampas; SOL. = solução de ácidos orgânicos; G. AT. = grau de ataque ao verniz; pH: potencial de hidrogênio; mV = milivoltagem (mV); COND. = condutividade (mS/m); % AC. = percentual de acidez. \* Coeficientes de correlação significativos ao nível de 5%

**Figura 1** - Coeficientes de correlação entre as características dos ácidos orgânicos

As correlações significativas encontradas ao nível de 5% foram: pH x SOL. ( $r = -0,56$ ); G. AT. x SOL. ( $r = -0,65$ ); % AC. x G. AT. ( $r = 0,73$ ); % AC. x pH ( $r = 0,58$ ); % AC. x mV ( $r = -0,39$ ). Através desses resultados pode-se perceber que o grau de ataque que o verniz vai sofrer depende do tipo de solução aplicada, bem como do percentual de acidez, que vai interferir no pH e também na milivoltagem. Desta forma, a resistência dos vernizes testados deve ser avaliada conforme as características de cada solução de ácidos orgânicos testados, e não como um todo.

## 2.2.2 Avaliação visual da resistência dos vernizes aos ácidos orgânicos

Os vernizes  $V_1$  e  $V_2$  foram testados para as cinco soluções, cujos resultados são apresentados na Figura 2.

SOL.	GRAU		SOL.	GRAU		SOL.	GRAU		SOL.	GRAU		SOL.	GRAU	
	$V_1$	$V_2$		$V_1$	$V_2$		$V_1$	$V_2$		$V_1$	$V_2$		$V_1$	$V_2$
A <sub>1</sub>	5	5	B <sub>1</sub>	4	2	C <sub>1</sub>	3	2	D <sub>1</sub>	2	1	E <sub>1</sub>	3	3
A <sub>2</sub>	5	5	B <sub>2</sub>	4	2	C <sub>2</sub>	3	2	D <sub>2</sub>	1	2	E <sub>2</sub>	3	3
A <sub>3</sub>	5	4	B <sub>3</sub>	4	3	C <sub>3</sub>	3	2	D <sub>3</sub>	2	2	E <sub>3</sub>	3	3
A <sub>4</sub>	5	5	B <sub>4</sub>	4	2	C <sub>4</sub>	2	1	D <sub>4</sub>	3	1	E <sub>4</sub>	3	3
A <sub>5</sub>	5	5	B <sub>5</sub>	5	2	C <sub>5</sub>	3	2	D <sub>5</sub>	1	2	E <sub>5</sub>	3	2
A <sub>6</sub>	5	5	B <sub>6</sub>	5	3	C <sub>6</sub>	3	1	D <sub>6</sub>	2	2	E <sub>6</sub>	3	3

**Figura 2** - Grau de ataque das soluções aos vernizes  $V_1$  e  $V_2$

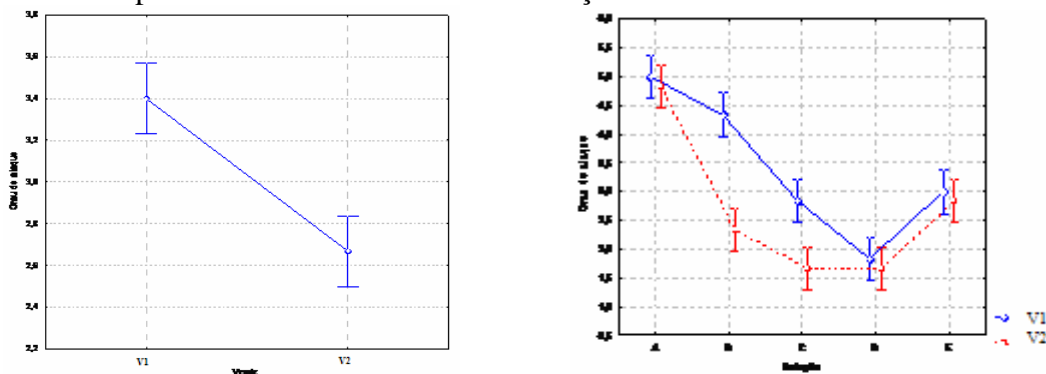
O teste de ANOVA demonstrou que houve diferença quanto ao desempenho dos dois vernizes testados diante das soluções de ácidos orgânicos. A diferença entre os vernizes, independentemente do tipo de solução, foi significativa, e o verniz  $V_1$  obteve maior grau de ataque (média de 3,4) do que o verniz  $V_2$  (média de 2,68).

Analisando o grau de ataque aos dois vernizes em relação às soluções, constatou-se que, dependendo do ácido orgânico existente, ocorrem diferentes comportamentos dos vernizes testados.

Para ambos os vernizes, a solução que apresentou maior grau de ataque foi a solução A: 3% ácido acético, com médias de 5 e 4,83, respectivamente. Apresentaram comportamento semelhante para os dois vernizes as soluções D: 1% ácido láctico (com médias de 1,83 e 1,66), respectivamente e a solução E: 0,25 % ácido oxálico (com médias de 3 e 2,83), respectivamente.

Para o verniz V<sub>1</sub>, as soluções com maior grau de ataque foram as A: 3% ácido acético e a B: 2% ácido acético + 3% cloreto de sódio. As demais soluções apresentadas na ordem de grau de ataque foram E, C e D, que obtiveram médias de 3, 2,83 e 1,83, respectivamente. Essas médias indicam que o grau de ataque está dentro do tolerável, que é até o grau 3 (Presença de manchas) para essas soluções.

Para o verniz V<sub>2</sub> o comportamento das soluções foi diferente, e as soluções com maior grau de ataque foram as A: 3% ácido acético e a E: 0,25 % ácido oxálico. Porém a média de E (2,83) está dentro do tolerável para a resistência dos vernizes, sendo que apenas a solução A causou degradação na tampa com este verniz. Na ordem de grau de ataque, as outras soluções foram: B, C e D, com médias de (2,33; 1,66; 1,66) respectivamente. As Figuras 3 e 4 mostram o gráfico do desempenho dos dois vernizes de acordo com o grau de ataque às tampas e o desempenho dos vernizes diante das soluções.



**Figuras 3 e 4** - Gráfico de desempenho dos vernizes V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub> de acordo com o grau de ataque às tampas, independentemente do tipo de solução de ácido orgânico utilizada e gráfico de desempenho dos vernizes em que o grau de ataque às tampas depende da solução de ácido orgânico utilizada.

### 3 CONCLUSÃO

As soluções A e B (ácido acético 3% e ácido acético 2% e cloreto de sódio 3%) foram as que mais agrediram o revestimento das tampas. A solução D (ácido láctico) foi a mais inofensiva ao revestimento das tampas contendo os dois vernizes testados.

O verniz V<sub>2</sub> obteve o melhor desempenho, com menores graus de ataque às tampas. No momento de decidir qual verniz deve ser aplicado, este deve ser escolhido de acordo com o ácido orgânico contido no alimento a ser envasado. Recomenda-se a aplicação desses vernizes em duas camadas para evitar ataque à tampa.

### 4 REFERÊNCIAS

- DANTAS S. T. et al. **Embalagens metálicas e a sua Interação com alimentos e bebidas**. Campinas: Cetea/Ital, 1999.
- BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1995. 748 p.
- REES, J. A. G.; BETTISON, J. **Procesado térmico y envasado de los alimentos**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1994. 287 p.