INTERCORR2008_282

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do desempenho do envernizamento interno de latas em folha-de-flandres por espectroscopia de impedância eletroquímica – resultados preliminares

A.M.P.F Felipe [1]; M.T.A.Freire[2]; J.B.Gatti[3]; M.E.P.Souza[4]; C.M.A.Freire[5];

Abstract

This study aims to evaluate the interaction product/metal packaging applied to cupuaçu sweet, a product of high acidity. The tin can provides benefits of use, such as low weight, tightness, good mechanical resistance convenience in transportation and use by the consumer. However, the occurrence of interactions between product and its packaging may cause loss of quality to the product and loss of mechanical and physical properties of the packaging material. In order to evaluate the shelf life time of the system metal packaging/cupuaçu sweet, cans with nominal tin layer of 2.0 g/m^2 and of 2.8 g/m^2 and varnish type epoxy-phenolic in two and one layers respectively were evaluated. To characterize the electrochemical behavior of the interface coating, electrolyte the electrochemical impedance spectroscopy was done, using 0.2 M of phosphoric acid solution as electrolyte. The technique proved to be efficient in the prior evaluation of applied coating indicating that the tin can type I, with thin layer of tin and two layers of varnish, presents better performance than tin can type II, with thick layer of tin and one internal layer of varnish. This result may suggest the possibility of a reduction in the tin layer, aiming to minimize manufacture packaging costs of foods with high acidity.

Resumo

Este trabalho tem por objetivo avaliar a interação produto / lata em folha-de-flandres, aplicada ao doce de cupuaçu, produto de alta acidez. A lata em folha-de-flandres proporciona 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 material da lata e produto pode causar perda de qualidade para o produto e perda de propriedades físicas e mecânicas da lata. Com o intuito de avaliar o tempo de vida de prateleira para o sistema lata em folha-de-flandres/doce de cupuaçu, foram avaliadas latas com camada nominal de estanho do lado interno do corpo de 2,0g/m^2 e duas camadas de verniz (tipo I) e de 2,8g/m^2 com uma camada de verniz (tipo II), sendo o verniz do tipo epóxi-fenólico. Para se caracterizar o comportamento eletroquímico da interface verniz/eletrólito a espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregada, utilizando-se solução de ácido o-

1. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, UFPA, C.P. 66075-110, Belém, Pará, Brasil. E-mail: augusta@fem.unicamp.br
2. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos-Departamento de Engenharia de Alimentos C.P. 13635-900, USP-Pirassununga, SP, Brasil;
3. Centro de Tecnologia de Embalagens, CETEA, Instituto de Tecnologia de Alimentos, ITAL, Av. Brasil,2880-Jd. Brasil,C.P 13070-178-Campinas, São Paulo, Brasil.
4, 5. Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, C.P. 6122, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil,

fosfórico 0,2 M como eletrólito. A técnica mostrou-se eficiente na avaliação prévia do verniz aplicado, indicando que a lata tipo I, de menor camada de estanho e duas camadas de verniz apresenta melhor desempenho em relação à lata tipo II, com maior camada de estanho e uma camada de verniz interno. Este resultado poderá sugerir a possibilidade de uma redução na camada de estanho, visando minimizar custos na fabricação das embalagens para o acondicionamento de alimentos com alta acidez.

Palavras-chave: embalagem, verniz, cupuaçu

1. Introdução

Embalagens metálicas constituem-se numa importante alternativa para conservação de alimentos, visando a manutenção no mercado de produtos como o doce de cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum Schum*), que tem uma produção expressiva na região Amazônica.

A Resolução RDC no. 20, de 22 de março de 2007 (2) no item 3.1.9.1 cita que folha-de-flandres para contato com alimentos deve ser recoberta com estanho na quantidade necessária para cumprir com a função tecnológica.

Assim, com base em estudos já realizados, a exemplo da avaliação de latas de folha-de-flandres com camada nominal de estanho 2,0m/g^2 no acondicionamento de produtos ácidos de maracujá, cujo desempenho foi considerado bom durante 12 meses de estocagem (6) e da avaliação dessas latas no acondicionamento de palmito, cujos resultados também indicaram que essa redução é possível (4), esse trabalho objetiva a avaliação do desempenho de latas, cujo corpo foi produzido com dois tipos de folha-de-flandres, sendo uma amostra apresentando camada de estanho nominal no lado interno de 2,0g/m^2, revestida com duas camadas de verniz do tipo epóxi-fenólico e uma amostra com camada de estanho nominal de 2,8g/m^2, revestida com uma camada do mesmo verniz, quando empregadas no acondicionamento de doce de cupuaçu.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta que poderá predizer a maneira como o revestimento se comportará com o tempo, em relação ao processo corrosivo. A partir da análise de experimentos que utilizem a corrente alternada aplicada ao corpo de prova contendo o revestimento em estudo; a técnica conduz a avaliação da impedância eletroquímica que poderá informar a qualidade protetora de revestimentos. Uma vantagem é permitir que a análise seja mais rápida, uma vez que técnicas clássicas como a câmara de umidade e névoa 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 durante o teste e o desempenho no tempo real. A técnica minimiza o tempo entre o desenvolvimento de um novo revestimento e sua implementação comercial, (1,3,5).

2. Metodologia Experimental

2.1 Materiais

Latas de três peças com corpo em folha-de-flandres e tampa e fundo em folha cromada revestidas internamente com verniz epóxi fenólico, caracterizadas como:

Tipo I : Corpo em folha-de-flandres do tipo E 2,0/2,0 (camada de estanho igual em ambas as faces com 2,0g/m^2 de estanho em cada face), com aplicação de duas camadas de verniz no lado interno e uma no lado externo.

Tipo II : Corpo em folha-de-flandres do tipo D 5,6/2,8 g/m^2 (camada de estanho diferente em cada face, sendo que na face em contato com o alimento a camada é de 2,8g/m^2 de estanho e na face externa, de 5,6 g/m^2) , com aplicação de uma camada de verniz no lado interno e uma no lado externo.

Doce de cupuaçu
Obtido a partir da polpa in natura com 62ºB final, acidez titulável 1,11% ±0,05, pH 3,58±0,01.

2.2 Ensaios

2.2.1-Caracterização das embalagens metálicas

Identificação do verniz
Os vernizes removidos do substrato catodicamente foram identificados por meio de análise direta por espectroscopia de infravermelho, utilizando-se um equipamento marca Perkin Elmer modelo FTIR 1600, de acordo metodologia descrita em*"Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio"* (5). Foram realizadas duas determinações em cada região da lata (tampa, corpo e fundo) em ambas amostras.

Aderência
A avaliação da aderência dos vernizes 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 1, sendo que o destacamento do verniz também foi revelado pela aplicação de solução ácida de sulfato de cobre na folha metálica. Foram efetuadas 5 determinações em cada em cada região da lata (tampa, corpo e fundo) em ambas amostras.

Grau de cura
O grau de cura dos vernizes aplicados no corpo, na tampa e no fundo das latas amostras foi avaliado pelo método da absorção da solução corante de violeta de metila, a qual foi depositada sobre a superfície envernizada, tendo-se posteriormente observado a intensidade de absorção do corante pelo verniz. Foram avaliados 5 corpos-de-prova de cada região da lata (tampa, corpo e fundo) em ambas amostras.

Porosidade do verniz interno
A porosidade do envernizamento interno das latas (corpo e fundo) e das tampas foi determinada pelo método eletroquímico, em equipamento WACO Enamel Rater Test II, aplicando-se uma tensão de 6,2V após o enchimento das latas com uma solução de sulfato de sódio a 2%, de acordo com metodologia descrita em *"Avaliação da qualidade de embalagens metálicas: aço e alumínio"* (5). A medida da corrente elétrica gerada é proporcional às áreas de exposição metálica. Para a avaliação das tampas utilizou-se acessório específico. A porosidade é expressa em mA/lata ou em mA/tampa, tendo sido avaliadas 10 unidades.

Camada seca
A camada seca do envernizamento interno do corpo e do fundo das latas foi determinada pelo método gravimétrico, utilizando-se balança analítica Mettler modelo PC4400 com resolução de 10^{-4}g, sendo que a remoção do revestimento foi conduzida mecanicamente, utilizando acetona como solvente. Foram realizadas 5 determinações em cada região da lata (tampa, corpo e fundo) em ambas amostras.

Análise estatística dos resultados
Os resultados de determinação de camada seca da tampa e do fundo foram submetidos à análise de variância a um critério de classificação e comparação das médias pelo método da mínima diferença significativa ao nível de erro de 5%, utilizando-se o programa *Statística*, versão 5.0 (1995).

2.2.2 Ensaio de EIS (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica)

A técnica foi utilizada na avaliação das características eletroquímicas do sistema embalagem metálica/revestimento polimérico/solução eletroquímica. Os ensaios foram realizados em potencial de circuito aberto na faixa de freqüência de 10^{-2} Hz a 10^{-5}Hz, empregando um sistema potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Reserarch 273A, em conjunto com um analisador de freqüência Lock-in PAR 5210, controlado pelo programa PowerSine (PAR). Como solução eletroquímica utilizou-se solução de ácido o-fosfórico 0,2 M . A célula foi montada considerando a lata como eletrodo de trabalho, na qual foram introduzidos a solução tampão, o eletrodo de calomelano como referência e um fio de platina como o contra-eletrodo.
Os ensaios foram realizados em triplicata, acompanhados nos tempos zero (inicial), 26, 60 e 100 dias de estocagem à temperatura ambiente de 27°C.

3. Resultados e Discussão

3.1- Caracterização das embalagens

As Figura 2 e 3 apresentam os espectros de absorção no infravermelho dos vernizes aplicados no lado interno das latas de ambas amostras. Comparando os espectros de absorção no infravermelho das Figuras 2 e 3 entre si e com espectros da literatura (4), é possível confirmar que os vernizes são do tipo epóxi fenólico.
A Tabela 1 apresenta os resultados de camada seca, porosidade, aderência, grau de cura e identificação do verniz aplicado no lado interno do corpo, tampa e fundo das latas de ambas amostras. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, é possível fazer os seguintes comentários:

- Em relação à camada seca de verniz do corpo, as latas do tipo I, com envernizamento duplo, apresentaram valor médio cerca de 20% maior que as latas do tipo II, com envernizamento simples. Os resultados de camada seca do verniz aplicado na tampa e no fundo de ambas amostras, respectivamente, quando comparados entre si não apresentam diferenças estatisticamente significativas ao nível de erro de 5%;
- O verniz aplicado no corpo das latas do tipo II apresentou, em média, destacamento entre 5 e 15% da área avaliada, enquanto que o verniz do corpo das latas do tipo I, em média, não apresentou destacamento do substrato;
- As latas do tipo I apresentaram valor médio de porosidade em mA maior que as latas do tipo II, o mesmo ocorrendo no caso das tampas. Vale ressaltar que não existe valor de referência de porosidade para latas de três peças na literatura. No caso das latas do tipo I, observou-se que 80% apresentavam exposição metálica principalmente na região de recravação e nas latas do tipo II, a exposição metálica foi observada principalmente na região de soldagem, embora em ambas amostras também tenha sido observado o desprendimento de bolhas no corpo e no fundo; somente 30% das latas do tipo II apresentavam desprendimento de bolhas na recravação;

- As latas apresentavam revestimento interno com grau de cura adequado, uma vez que a absorção do corante violeta de metila pela superfície envernizada foi de fraca intensidade;

3.2- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os resultados apresentados são avaliados em função do gráfico Bode |Z|, Bode fase e do gráfico de Nyquist para o período de estocagem do doce de cupuaçu acondicionada em embalagens metálicas.
A embalagem tipo I apresenta uma resposta em termos de impedância superior a do tipo II, no tempo zero, ou seja, sem o envase da polpa, Figs. 4 e 5. A presença de uma maior camada de verniz pode ser a responsável por este resultado. Com o primeiro dia de estocagem, observa-se uma queda nos valores de |Z| para os dois tipos de lata. Este fato indica que houve uma permeação no revestimento, ou seja, o revestimento permitiu a penetração do eletrólito de uma forma mais fácil.
No início do processo o filme apresenta um comportamento mais capacitivo com valores de módulo de impedância na ordem de 10^4 Ω em baixas freqüências. Após 100 dias de estocagem este valor decresce, verificando-se ao final um valor de impedância na ordem de 10^3 Ω, já representando o substrato metálico.
A análise dos gráficos Bode fase Figuras 5 e 6, mostra que no início da estocagem a resina apresenta comportamento capacitivo, com ângulo de fase próximo a 90º. Novamente é possível observar o melhor comportamento da lata tipo I no tempo zero, os valores dos ângulos de fase são mais altos em toda a freqüência estudada. Após 26 dias de estocagem é observada uma queda nos valores dos ângulos de fase em média e baixa freqüência, sendo que para a lata tipo I esta queda é mais acentuada. Este comportamento pode ser associado à presença de porosidade, conforme apresentado anteriormente na Tabela 1, a porosidade é maior na lata tipo I.
Os gráficos de Nyquist, Figuras 8 e 9 mostram que ao longo do tempo de estocagem a impedância diminuiu, confirmando o perfil estabelecido nos diagramas de Bode fase e Bode Z, embora o decréscimo nos valores de impedância tenham sido muito próximos nos dois tipos de embalagens avaliadas ao final dos 100 dias de estocagem.

4. Conclusões

De acordo com os resultados preliminares obtidos, é possível chegar às seguintes conclusões:

Considerando que o verniz aplicado era o mesmo, que as camadas de revestimento eram próximas e que havia certa exposição metálica em ambas amostras de latas, a técnica de Espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou-se eficiente na avaliação do desempenho do revestimento proposto, uma vez que demonstrou que em ambas amostras de latas o verniz perdeu eficiência na sua função de barreira ao longo do tempo, tendo sido essa alteração mais evidente nas latas tipo II, que além de menor camada de revestimento, apresentavam a aderência deste ao substrato não ideal, do que nas latas tipo I, cuja exposição metálica era maior.
Assim, com o emprego da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível demonstrar que as características protetivas de um revestimento dependem do tipo de produto acondicionado, do tipo de verniz, da camada aplicada e da qualidade do envernizamento, uma vez que este estudo evidenciou o desempenho ligeiramente melhor das latas tipo I, porém devido a fatores como a porosidade, no final do tempo avaliado as características da embalagem tipo I ficaram muito próximas ao tipo II. Outras análises no produto de cupuaçu

devem ser avaliadas para que se possa indicar o tipo de embalagem mais eficiente para o produto estudado.

Referência Bibliográfica

(1) BELLUCCI,F.;CARBONINI,P.; MONETTA,T.; NICODEMU,L.; SCATTEIA,B. Electrochemical characterisation of multilayer organic coatings. **Progress in Organic Coatings** v.29 p.13-20, 1996.

(2) BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Resolução RDC nº 20 de 22 de março de 2007. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens, revestimentos, tampas e equipamentos metálicos em contato com alimentos. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 26 março, 2007. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/ showAct.php?id=26268&word=>. Acesso em: 29 jun. 2007.

(3) BUTTREY, F.E.; McALISTER, J.A.; McMURRAY,H.N. Advanced electrochemical methods for food can evaluation. **Ironmaking and Steelmaking,** v.26, nº 4, p.291-294, 1999.

(4) DANTAS, S.T. *et al*. ; Estudo da viabilidade de redução da camada de estanho em latas de palmito. In: **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia De Alimentos,**15. 2000, Fortaleza. Resumos...Fortaleza: 9s.n),2000.v.1,p.6

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

(6) MARGARIT,I.C.P; MATTOS, O.R.; NOGUEIRA, T.M.C.; ROSAS, O. Applicability of electrochemical impedance technique in metallic sheets quality control for food industry. **EBRATS 87**. Anais. São Paulo. , 1987, p.285-298

(7) SARON, E.S. et al. Viabilidade da redução da camada de estanho em Latas de Aço para suco de Maracujá pronto para beber.
http://www.ital.sp.gov.br/bj/artigos/bjft/2006/p06261.pdf. Acesso mai.2 de 2007.

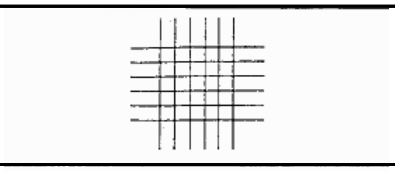
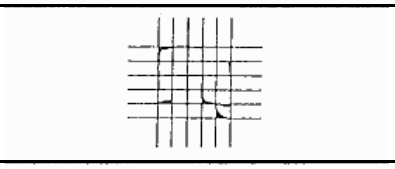
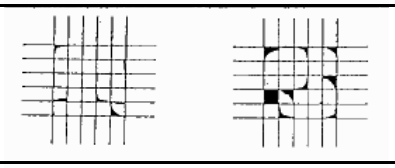
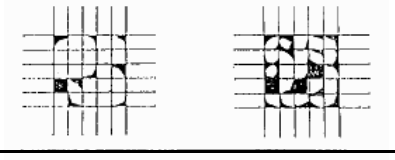
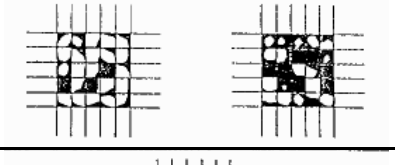
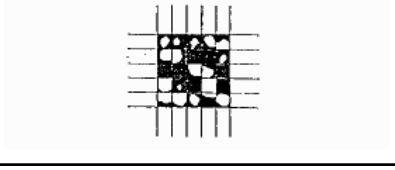
Classificação de resultados de teste de aderência		
Classificação	**Porcentagem de área removida**	**Superfície do corte em grade com seis linhas paralelas e intervalo de aderência em porcentagem**
5B	Nenhuma	
4B	Menor que 5%	
3B	5 – 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Maior que 65%	

Figura 1. Escala descritiva para avaliação da aderência de verniz por meio de ensaio de fita adesiva ASTM D 3359-02 (2002)

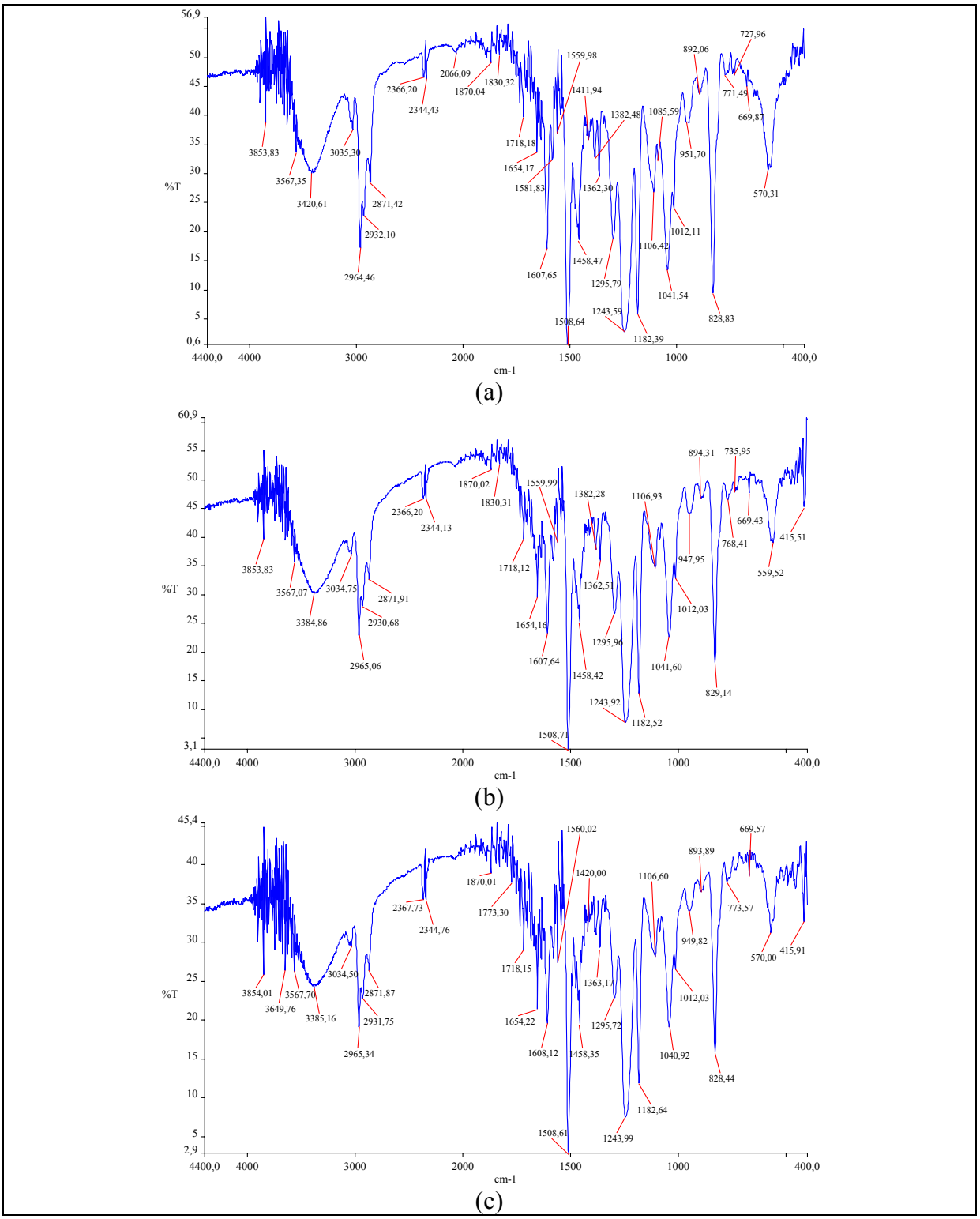


Figura 2. Espectros de absorção no infravermelho do revestimento aplicado no lado interno: a) do corpo, b) da tampa e c) do fundo das latas do tipo I . Leitura direta do filme destacado do substrato com ácido clorídrico.

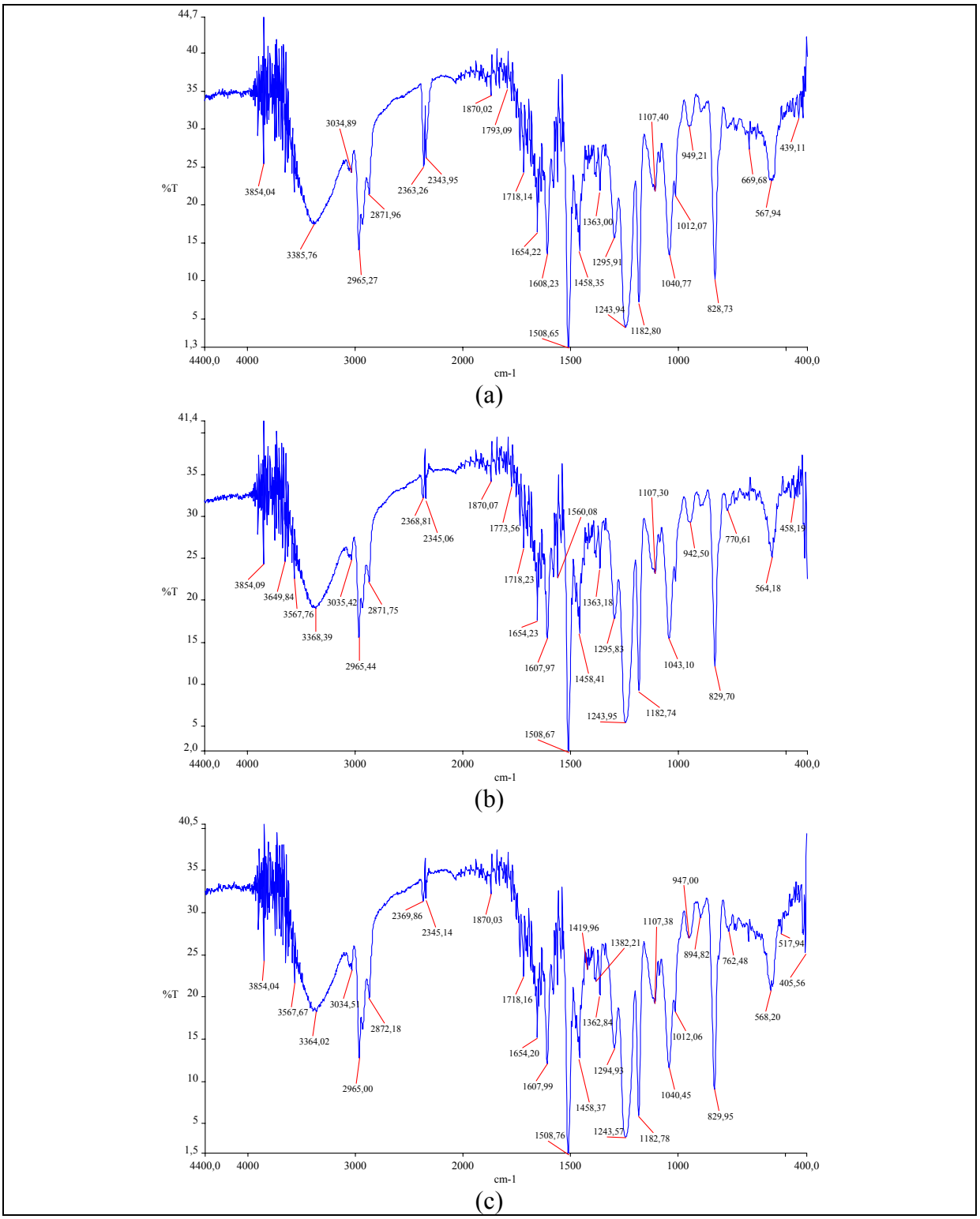


Figura 3. Espectros de absorção no infravermelho do revestimento aplicado no lado interno: a) do corpo, b) da tampa e c) do fundo das latas do tipo II. Leitura direta do filme destacado do substrato com ácido clorídrico.

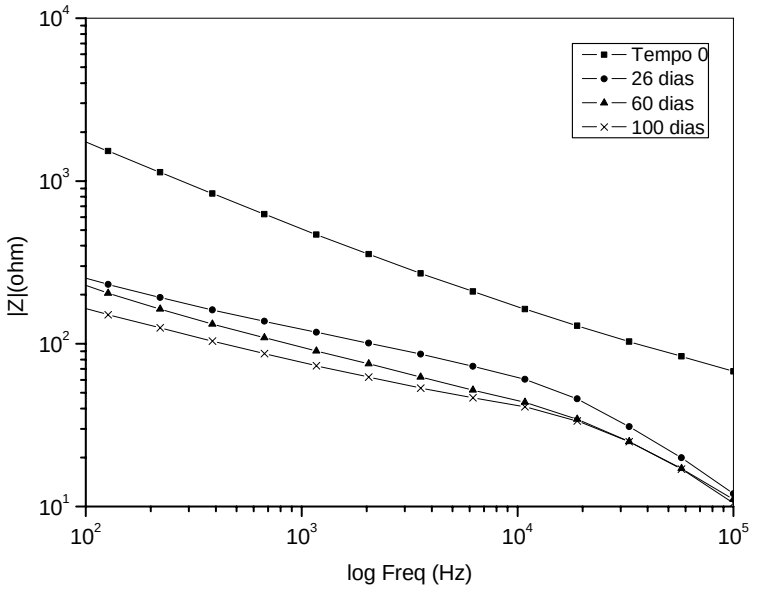


Figura 4- Diagrama Bode Z para a embalagem tipo II nos diferentes tempos de estocagem

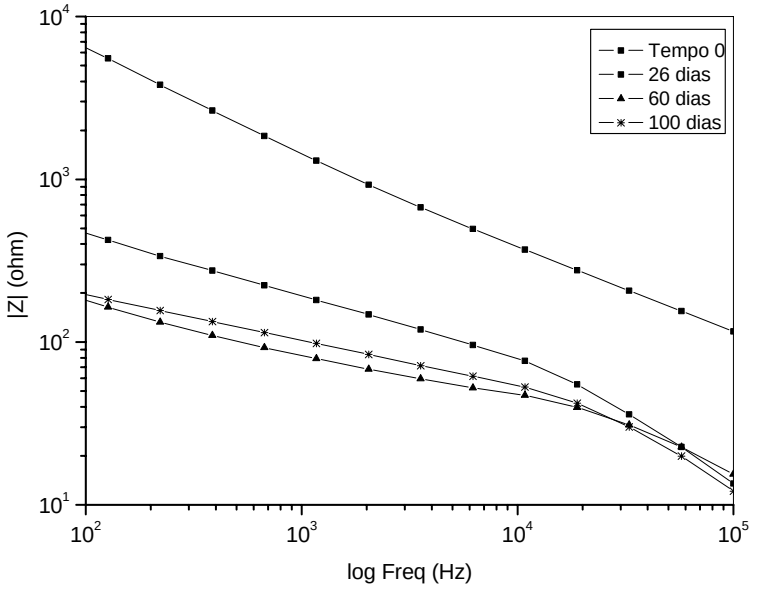


Figura 5- Diagrama Bode Z para a embalagem tipo I nos diferentes tempos de estocagem

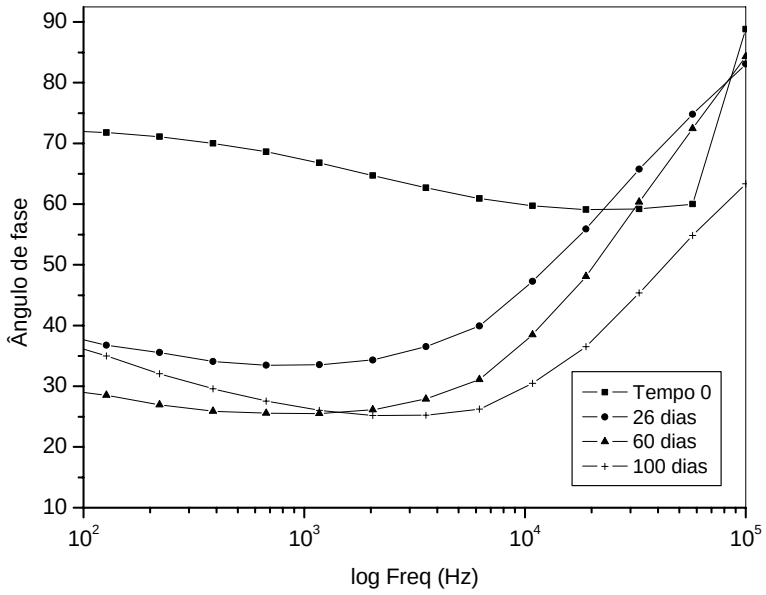


Figura 6- Dia**grama Bode fase para a embalagem tipo I nos diferentes tempos de estocagem**

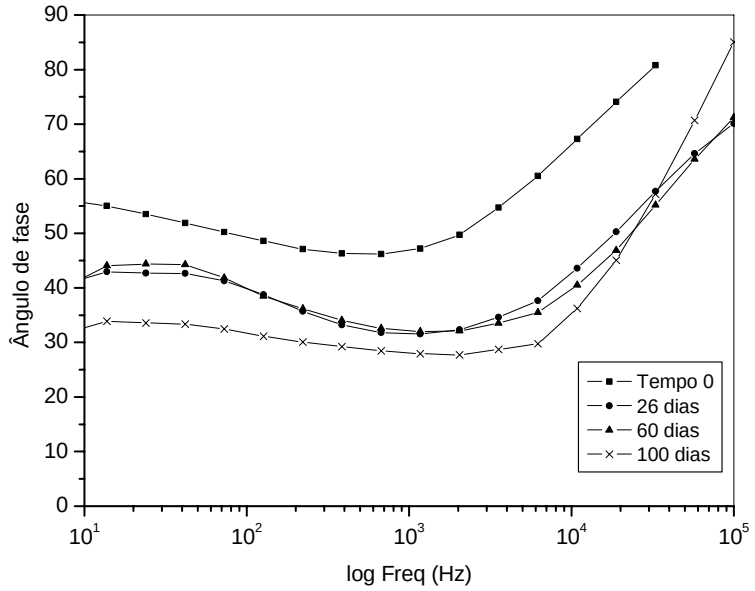


Figura 7-Diagrama Bode fase para a embalagem tipo II nos diferentes tempos de estocagem

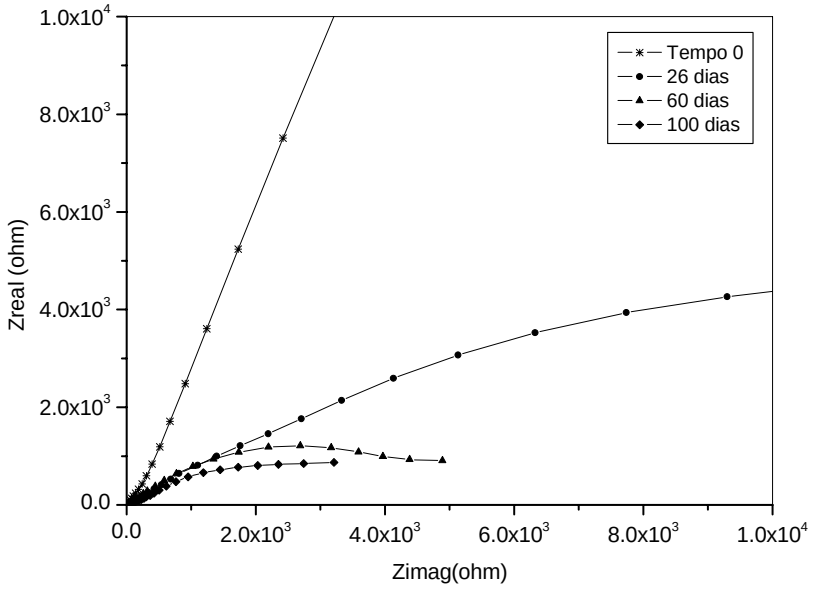


Figura 8- Diagrama de Nyquist para a embalagem tipo I nos diferentes tempos de estocagem

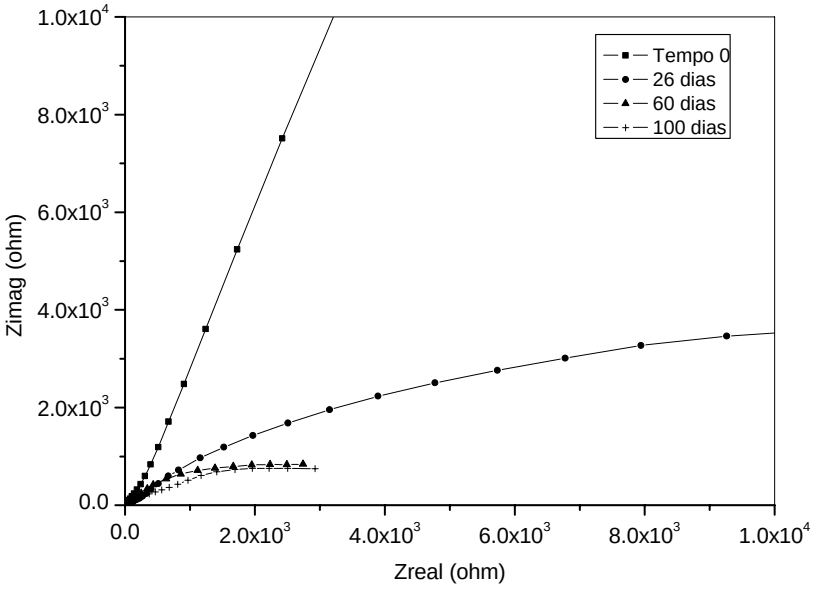


Figura 9- Diagrama de Nyquist para a embalagem tipo II nos diferentes tempos de estocagem

Tabela 1. Resultados de camada seca, porosidade, aderência e grau de cura do verniz aplicado no lado interno do corpo, tampa e fundo das latas de ambas as amostras.

Parâmetros	Resultados						
		Corpo		Fundo		Tampa	
		Tipo I	Tipo II	Tipo I	Tipo II	Tipo I	Tipo II
Camada seca (g/m^2) (1)	M	9,36	7,83	6,07a	6,52a	7,43b	7,23b
	DP	0,31	0,37	0,66	0,67	0,14	0,32
	Min.	9,14	7,42	5,29	5,39	7,30	6,92
	Máx.	9,90	8,24	6,99	7,08	7,64	7,72
Aderência (graus)(1)	M	5B	3B	5B	5B	5B	5B
	Min.	4B	2B	5B	5B	5B	5B
	Máx.	5B	4B	5B	5B	5B	5B
Porosidade (mA)(2)(3)		Corpo/fundo				Tampa	
		Tipo I		Tipo II		Tipo I	Tipo II
	M	94,6		75,7		0,7	0,0
	DP	27,0		17,3		1,0	0,0
	Min.	61,2		41,4		0,0	0,0
	Máx.	135,3		95,3		2,8	0,0
Grau de cura - método de absorção do corante violeta de metila		Manchamento de fraca intensidade em ambas amostras		Manchamento de fraca intensidade em ambas amostras		Manchamento de fraca intensidade em ambas amostras	

M/DP/Min/Máx = Média/Desvio-padrão/Valor mínimo/Valor máximo

(1) Resultado de 5 determinações

(2) Resultado de 10 determinações

(3) O resultado de porosidade é dado em mA/lata no caso do corpo/fundo e em mA/tampa no caso da tampa.

Nos resultados de camada seca de tampas e fundos numa mesma linha, médias seguidas pelas mesmas letras não diferem entre si pelo método da mínima diferença significativa ao nível de erro de 5%.