

Conteúdo

O Processo de Sulfuração

Fiorella B. Hellmeister Dantas

Os alimentos enlatados de baixa acidez são processados termicamente a fim de se obter a esterilidade comercial, que segundo SILVA, JUNQUEIRA E SILVEIRA (1997) é alcançada por aplicação de calor suficiente para tornar o alimento isento de microrganismos capazes de se reproduzir no produto, em condições de estocagem e distribuição não-refrigerada e de microrganismos patogênicos viáveis, inclusive esporos.

Para se obter a esterilidade comercial de alimentos de baixa acidez são empregadas temperaturas elevadas, na faixa de 110 °C a 120 °C, podendo alcançar temperaturas superiores a 160 °C dependendo do produto. Para isso, são utilizados equipamentos que operam sob pressão denominados autoclaves ou retortas.

O processamento térmico dos alimentos para eliminação dos microrganismos promove também reações químicas e físico-químicas desejáveis, porém muitas vezes intensas como a inativação de enzimas, o cozimento e o amaciamento. Ocorrem também reações indesejáveis como a destruição de nutrientes e a perda das qualidades sensoriais como cor, textura e sabor.

Uma dessas reações é muito conhecida nas indústrias de conservas e pode promover um efeito estético negativo para o consumidor e conseqüentemente às marcas comerciais dos produtos. Essa reação é denominada sulfuração.

Sulfuração é um termo genérico utilizado para definir processos de descoloração que ocorrem internamente nas latas durante o acondicionamento de produtos alimentícios. Resulta da reação de produtos sulfurosos provenientes dos alimentos com alguns componentes da embalagem, o estanho ou o ferro, formando sulfetos coloridos, em tonalidade marrom, arroxeadas ou negra (DANTAS, 1999).

A presença de compostos de enxofre pode ser associada à decomposição de proteínas que contêm aminoácidos com enxofre em sua molécula, caso das carnes, dos peixes e de alguns vegetais ou devido a resíduos de pesticida, impurezas de açúcares ou quando intencionalmente adicionados para inativação enzimática (FERNANDES, 1982 *apud* ANJOS, 1991).

Quando a reação de marmorização acontece entre o enxofre e o estanho há produção de sulfeto de estanho de cor violeta ou marrom, com forte aderência em toda a superfície da lata. Essa forte aderência impossibilita que o SnS formado afete diretamente a aparência do produto, como ocorre com o FeS (SOLER, 1989 *apud* ANJOS, 1991).

A reação do enxofre com o ferro (sulfuração negra) ocorre onde esse estiver exposto, seja por uma descontinuidade de estanho ou por um dano mecânico sofrido pelo verniz. O sulfeto de ferro formado se caracteriza por uma mancha preta localizada, pouco aderente, de aparência pulverulenta, que se dispersa facilmente sobre o produto, afetando seu aspecto (ANJOS, 1991).

A sulfuração não representa perigo do ponto de vista de saúde pública, não altera sabor, odor e nem o valor nutritivo do produto, entretanto, é um importante defeito estético da embalagem (DANTAS, 1999; LAGHI, 1975).

Segundo MARSAL (1989), o mecanismo de sulfuração pode ser dividido em três etapas. Na primeira etapa, ocorre a degradação das tioproteínas durante o tratamento térmico, com conseqüente liberação de aminoácidos sulfurados, tais como cisteína, cistina e metionina (Figura 1), sendo que o equilíbrio entre a cisteína e a cistina depende do potencial de oxirredução do produto. Portanto, em um meio não oxidante na presença do par Sn/Sn^{2+} , a cisteína se reduz para cistina (MARSAL, 1989; DANTAS, 1999).

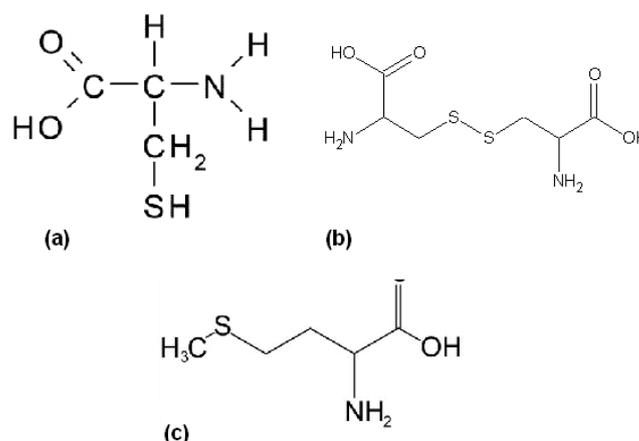
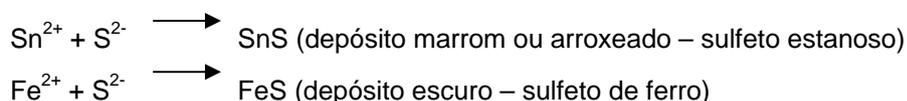


FIGURA 1. Aminoácidos sulfurados: (a) cisteína, (b) cistina, (c) metionina.

Na segunda etapa, ocorre a dissociação destes aminoácidos em compostos sulfídricos (mercaptanas, SH_2) para posterior dissociação em S^{2-} . Quanto menor o pH, e portanto mais ácido, menor é a dissociação. A sulfuração é então mais provável em produtos de menor acidez, ou seja, produtos ricos em proteínas compostas por aminoácidos sulfurados, tais como: vegetais leguminosos (feijão, ervilha e milho), vegetais folhados (couve-flor e espinafre), produtos cárneos, aves e pescados e alguns derivados de leite, como o creme de leite. Embora as proteínas e vegetais sejam as principais fontes de enxofre, outros compostos como corantes, substâncias aromatizantes, pesticidas, aditivos conservantes – e dentre estes sulfitos, metabissulfitos, anidrido sulfuroso – também podem conduzir à sulfuração (LAGHI, 1975).

Na terceira etapa, o íon sulfídrico reage com o estanho ou o ferro presente no material metálico resultando na formação de manchas em tonalidade marrom, arroxeadas ou pretas, como descrito a seguir:



A ocorrência de sulfuração depende, além do produto, das características da embalagem, como os tipos de folha, verniz e processo de produção (DANTAS, 1999).

Durante o tratamento térmico ocorre a degradação das proteínas e este, portanto, é um dos principais fatores que influenciam a sulfuração. Decorrente da desnaturação de proteínas, a liberação de ácido sulfídrico é menos intensa em temperaturas inferiores a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e intensas acima de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Em estudos realizados por DILL & CLARK (1926) observou-se que em espécies de produtos marinhos avaliadas, o tratamento térmico prolongado produziu maior quantidade de ácido sulfídrico que nos tratamentos com tempo reduzido. Outros estudos revelaram que a maneira mais eficiente para reduzir a ocorrência de sulfuração seria aumentar a temperatura, diminuindo o tempo do tratamento térmico, ou seja, utilizar o sistema HTST. Outro fator que também exerce influência através da degradação protéica é a taxa de

resfriamento. Quanto mais rápido o resfriamento após o tratamento térmico menor o aparecimento de sulfuração.

Vácuo e volume de espaço livre também são parâmetros de processo importantes na sulfuração. Quanto maior o espaço livre maior a susceptibilidade à ocorrência da reação. Segundo PIGOTT & DOLLAR (1963), a influência exercida pelo oxigênio está na sua competição com o enxofre pelo ferro e íon férrico, participando de um delicado equilíbrio químico que resulta no depósito escuro formado por FeS e Fe(OH)_2 , dentre outros compostos. Portanto, deve-se eliminar ao máximo o oxigênio dissolvido no produto e a operação de enchimento das latas deve reduzir o espaço livre ao mínimo desde que a formação do vácuo não seja afetada.

Sob o aspecto mercadológico, a reação que ainda demanda certa preocupação das indústrias de conservas é a sulfuração negra, uma vez que foram desenvolvidas tecnologias para o controle da marmorização (sulfuração pelo estanho), através da utilização de vernizes adicionados de óxido de zinco que impedem a formação do composto SnS ou através da utilização de vernizes pigmentados com alumínio, por exemplo, reduzem a formação das manchas pela redução da permeação dos íons de S através desse revestimento ou sua visualização, pela coloração conferida.

A influência do material metálico, na sulfuração negra, depende da condição de qualidade superficial em termos de exposição do aço base na embalagem. É, portanto, naturalmente influenciada pela camada de estanho da folha de flandres em função da característica do estanho em ser mais anódico que o ferro e assim mais solúvel, preservando este último (PIGOTT, STANSBY, 1955). Quanto maior a camada de estanho, menor a ocorrência de sulfuração negra, pelo fato de maiores revestimentos proporcionarem melhor recobrimento do aço base. Entretanto, camadas de estanho mais elevadas tendem a apresentar prejudicada aderência da camada de verniz.

Uma boa aderência do verniz à superfície é necessária a fim de garantir sua continuidade. KONTOMINAS et al. (2006) avaliaram latas de duas peças cilíndricas em folha de flandres com verniz interno epóxi-fenólico e amino contendo atum em óleo de soja. Os autores verificaram que a falta de adesão do verniz pode originar defeitos locais como poros ou rupturas provocando a exposição do estanho ou do ferro.

DANTAS et al. (2012) avaliaram *cubed meat* acondicionado em latas de 6lb (2 kg) e verificaram maior incidência de manchas de sulfuração negra nos frisos de expansão da tampa, assim como na curvatura correspondente ao dobramento da tampa na região de recravação (Figura 2). Observaram diferenças também em relação aos vernizes utilizados, o verniz epóxi-fenólico adicionado de pasta de alumínio apresentou menor incidência das manchas quando comparado ao verniz epóxi-fenólico.



FIGURA 2. Fotografias das tampas das latas de *cubed meat* segundo DANTAS et al. (2012): verniz epóxi-fenólico (a) e verniz epóxi-fenólico adicionado de pasta de alumínio (b).

As autoras observaram ainda que o processo de sulfuração negra pode ocorrer à temperatura ambiente, dias após o processamento. Latas submetidas à determinação da composição gasosa do espaço livre foram mantidas durante cerca de 12 dias em temperatura ambiente, com o septo de silicone aplicado e perfurado para a coleta do volume gasoso. Após a abertura, observou-se nessas latas que a região próxima à perfuração encontrava-se com grande formação de sulfeto de ferro (Figura 3).

Esse fato demonstra que o processo de sulfuração negra pode ocorrer à temperatura ambiente, dias após o processamento, desde que haja disponibilidade de oxigênio e folha metálica em condição oxidável, como ocorreu com a extremidade da perfuração realizada na tampa.

Situação semelhante é observada em algumas conservas quando mantidas por longos períodos em geladeira, após a abertura da embalagem.



FIGURA 3. Sulfuração negra verificada em lata de *cubed meat* mantida 12 dias em temperatura ambiente somente perfurada na tampa (mesma região da mancha), segundo DANTAS et al. (2012).

O fato de ainda se observar o problema nos dias atuais demonstra que a sulfuração negra não está completamente controlada na indústria de conservas e isso pode ser parcialmente explicado pela complexidade do sistema de produção desses produtos. Objetivando aumentar o conhecimento no tema, o CETEA está desenvolvendo um projeto de pesquisa, financiado pela FAPESP – Fundação de apoio à pesquisa do Estado de São Paulo - e contando também com a contribuição do setor privado na disponibilização de amostras, cujo objetivo é estudar a reação em produtos cárneos, a partir de variáveis nos principais parâmetros de influência na sulfuração. Este estudo certamente trará subsídios para a melhoria do controle do processo no setor industrial para aplicação também por outros segmentos da indústria de alimentos, além do de produtos cárneos.

REFERÊNCIAS

- ANJOS, V. D. A. Embalagens metálicas para produtos cárneos e pescado termoprocessados. In: **EMBALAGENS para produtos cárneos**. Campinas, SP. CETEA/ITAL, 1991. Cap. 4, p. 49-72.
- DANTAS, S. T.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. O processo de sulfuração. In: **EMBALAGENS metálicas e a sua interação com alimentos e bebidas**. Campinas, SP. CETEA/ITAL, 1999.
- DANTAS, S. T.; DANTAS, F. B. H.; GATTI, J. A. B.; SARON, E. S. Evaluation of the packaging characteristics and product processing conditions in the development of sulfur staining in cubed meat cans. In: IUFoST WORLD CONGRESS OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, 16., 2012, Foz do Iguaçu. **Resumo...** Ontario, Canada: IUFoST/ALACCTA, 2012. ISSN 2304-7992.
- DILL, D. B.; CLARK P. B. Can Corrosion and Blackening in Certain Marine Products. **Industrial and Engineer Chemistry**, Washington – USA, v. 18, n. 6, p. 560 -563, 1926.
- 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.
- LAGHI, C. A. Embalagens para carnes, aves e peixe. **Embalagem Vende**. São Paulo, v. 2, n. 7, 1975.
- MARSAL, P. The can and it uses: sulphide staining in tinplate cans. **The canmaker**, Surrey, v.2, p. 40-42, July, 1989.

PIGGOT, G. M.; DOLLAR, A. M. Iron sulfide blackening in canned protein foods: oxidation and reduction mechanisms in relation to sulfur and iron. **Food Technology**, Chicago, v. 17, n. 4, p. 481-484, April 1963.

PIGOTT, G. M.; STANSBY M. E. Iron sulfide discoloration of tuna cans- n.1 Theory of iron-sulfide formation Background. **Commercial fisheries review**, Washington, v. 17, n. 10, p. 35, October, 1955.

SILVA, N. da; SILVEIRA, N. F. A.; JUNQUEIRA, V. C. A. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Varela, 1997. 295 p.