

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE RIO GRANDE
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTO E AGRÍCOLA

INFLUÊNCIA DA SECAGEM COM COLETORES
SOLARES NA QUALIDADE DO PESCADO SALGADO.

MARIA ISABEL QUEIROZ

ORIENTADOR:

PROF. DR. GONZALO ROA

TESE APRESENTADA A FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTO E AGRÍCOLA,
DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE PESCADO.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À meus pais
e
irmãos.

CONTEUDO

	Página
INDICE DE TABELAS.....	i
INDICE DE FIGURAS.....	iii
RESUMO.....	v
SUMMARY.....	vii
1.- INTRODUÇÃO.....	01
2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
2.1. - Disponibilidade da matéria-prima...	03
2.1.1. - Produção de pescado salgado.....	03
2.1.2. - Exportação de pescado salgado.....	04
2.1.3. - Importação de pescado salgado.....	06
2.2. - Salga.....	06
2.2.1. - Tipos de salga.....	06
2.2.2. - Fenômenos de salga.....	08
2.2. - Componentes do pescado salgado que influenciam na sua preservação.....	09
2.3.1. - Sal.....	09
2.3.1.1. - Efeitos do sal na oxidação dos lipídios.....	09
2.3.1.2. - Efeitos da composição do sal na penetração no músculo.....	10
2.3.2. - Água.....	11
2.3.3. - Gorduras auto-oxidáveis...	14

	Página
2.4. - Antioxidantes e sinergistas.....	17
2.4.1. - Antioxidantes.....	17
2.4.2. - Ácido Cítrico.....	19
2.4.3. - Ácido Ascórbico.....	19
2.5. - Medidas de rancidez.....	20
2.6. - Secagem.....	21
3. - MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1. - Material.....	24
3.1.1. - Matéria-prima.....	24
3.1.2. - Ingredientes, aditivos e reagentes analíticos.....	24
3.1.3. - Aparelhos de laboratório e equipamentos para secagem.....	25
3.1.3.1. - Aparelhos de laboratório...	25
3.1.3.2. - Equipamentos para secagem com coletores solares.....	25
3.1.3.3. - Equipamentos para secagem com energia elétrica.....	27
3.2. - Processamento.....	30
3.2.1. - Processamento da corvina fresca para secagem em túnel.....	30
3.2.2. - Processamento de corvina fresca para secagem com coletores solares.....	32
3.2.3. - Processamento da corvina salgada industrialmente para secagem em ambos secadores em estudo.....	32

3.2.4.	- Secagem no secador aquecido com coletores solares.	32
3.2.4.1.	- Disposição da matéria-prima no secador....	32
3.2.4.2.	- Operação de secagem.....	35
3.2.4.3.	- Medidas de velocidade do ar de secagem....	35
3.2.4.4.	- Curvas de umidade.....	35
3.2.4.5.	- Curvas de temperatura.....	35
3.2.5.	- Secagem no secador a energia elétrica.....	36
3.2.5.1.	- Disposição da matéria-prima no secador....	36
3.2.5.2.	- Operação de secagem.....	37
3.3.	- Análises químicas.....	37
3.3.1.	- Umidade.....	37
3.3.2.	- Proteínas.....	37
3.3.3.	- Cloretos.....	37
3.3.4.	- Lipídios.....	37
3.3.5.	- Peróxidos.....	37
3.3.6.	- Índice de TBA.....	37
4.	- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1.	- Estudo da oxidação de filês de corvina salgados e secos.....	38

4.1.1. - Avaliação das modificações dos lipídios, pelo efeito combinado à salga e secagem num secador túnel convencional.....	38
4.1.2. - Avaliação das modificações dos lipídios de corvina salgada e seca, em secador aquecido com coletores solares.....	42
4.2. - Estudo da secagem de corvina salgada no secador aquecido com coletores solares.....	45
4.3. - Estudo da secagem de corvina salgada industrialmente no secador aquecido com coletores solares.....	46
4.4. - Estudo da secagem da corvina salgada industrialmente no secador à eletricidade, tipo túnel em U.....	53
5. - CONCLUSÕES.....	56
6. - BIBLIOGRAFIA.....	57

INDICE DE TABELAS

Tabela nº	Página
01. Mercado nacional para o pescado salgado no Rio Grande do Sul, no ano de 1974. <u>Pe</u> so em toneladas.....	05
02. Composição química dos filês de corvina salgada e após secagem em secador tipo túnel.....	38
03. Grau de frescor dos filês frescos e sal <u>g</u> ados, do ponto de vista da deterioração lipídica.....	40
04. Evolução do índice de TBA (mg de aldeí <u>do</u> malônico/gr de amostra), com o tempo de estocagem em dias.....	40
05. Evolução do índice de peróxido (meq. de O_2 /Kg de lipídio), com o tempo de esto <u>c</u> agem em dias, para os filês de corvina salgado e seco em secador túnel.....	41
06. Composição química dos filês de corvina, nas diferentes fases de processamento..	43
07. Variação do índice de TBA (mg de aldeí <u>do</u> malônico por grama de músculo), com o tempo de estocagem em dias.....	44
08. Variação do índice de peróxido (mg de O_2 /Kg de lipídio), com o tempo de esto <u>c</u> agem em dias.....	45
09. Temperatura ambiente (TA), de entrada (TE) e saída (TS) do ar de secagem e umidades relativas correspondentes.....	52

10. Tempo de secagem para a primeira e última prateleiras, temperatura média, vazão e densidade ocupada para ambos sistemas de secagem.....	53
11. Desenvolvimento dos índices de peróxido e de TBA da corvina salgada, após secagem em ambos sistemas.....	55

INDICE DE FIGURAS

Figura nº	Página
01. Evolução das importações de bacalhau seco salgado.....	07
02. Mapa da estabilidade dos alimentos em função da atividade de água.....	15
03. Reação do antioxidante fenólico (BHA) com o lipídio insaturado.....	18
04. Pigmento de TBA.....	21
05. Secador solar experimental para peixes..	26
06. Coletor de energia solar adaptado ao secador de peixes.....	28
07. Plano do secador horizontal, tipo túnel em U.....	29
08. Fluxograma de processamento da corvina fresca para secagem em túnel.....	31
09. Fluxograma do processamento da corvina fresca para secagem solar.....	33
10. Fluxograma do processamento da corvina espalmada salgada industrialmente, para secagem em ambos secadores.....	34
11. Curva de secagem solar em função do tempo, para filês de corvina salgada, prensado e não prensado, secos em secador solar.....	46
12. Curvas de temperatura em função do tempo de secagem para o ar que passa através da prateleira que contém filês prensados.	48

13. Curvas de secagem solar em função do tempo, para corvina espalmada, salgada industrialmente.....	49
14. Curvas de temperatura em função do tempo de secagem para o experimento com corvina espalmada, salgada industrialmente...	51

RESUMO

Com a finalidade de estudarmos o comportamento de um secador não convencional, aquecido com coletores solares planos, assim como a qualidade do peixe salgado seco neste sistema de secagem e durante seu armazenamento à temperatura ambiente, desenvolveu-se o presente trabalho.

Para o referido estudo utilizou-se a espécie corvina (Micropogon furnieri) salgada:

- a) Na indústria.
- b) Na planta piloto da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola (FEAA).

No decorrer do trabalho, os experimentos foram desenvolvidos em três etapas:

1. Seleção de um antioxidante que melhor surtisse efeito, para evitar a oxidação lipídica na secagem e estocagem.

2. Estudo da deterioração dos lipídios do produto salgado e seco, em secador aquecido com coletores solares planos, durante um tempo de estocagem de três meses. A deterioração lipídica foi medida pelos índices de peróxido e TBA.

3. Experiência comparativa de secagem de peixe salgado em um secador não convencional, aquecido com coletores solares planos e com um secador tipo túnel em U, aquecido por intermédio de resistências elétricas.

Foi demonstrada a viabilidade da secagem, do pescado salgado, utilizando a energia solar como fonte de aquecimento. O tempo de secagem foi de 33 horas, para uma densidade de 0,2 toneladas de pescado por metro cúbico de secador, a uma tempe-

ratura média de 31°C e vazão de 15,1 m³/min -ton.

As análises durante o tempo de estocagem indicaram o BHA como o antioxidante mais conveniente para proteger o pescado salgado e seco contra a oxidação.

A qualidade do peixe seco, em secador aquecido com coletores solares, não foi inferior ao peixe seco em secador convencional.

SUMMARY

In order to study the performance of a non-conventional dryer heated by flat solar collectors, as well as the quality and shelf life of fish dried in this system, salted corvina (Microponon furnieri), either from industry or prepared in the pilot plant, the following investigations were undertaken:

1. Selection of an antioxidant which would best prevent lipid oxidation during drying and storage.
2. Extent of lipid deterioration during a three-month period in the product that had been salted and dried by heating in flat solar collectors. The lipid deterioration was measured by TBA and peroxide indicators.
3. Comparison of drying salted fish in a non-conventional dryer heated by flat solar collectors and in a conventional U-tunnel type heater powered by electricity.

The feasibility of drying salt fish by using solar energy as a heat source was demonstrated. Drying time was 33 hours for a density of 0,2 ton of fish per cubic meter of dryer at an average temperature of 31°C and an air flow of 15.1 m³/min-ton.

The analyses during the storage period indicated that BHA is the most convenient antioxidant to protect the dry salt fish against oxidation. The quality of the fish dried in a dryer heated with solar collectors was not below that of fish dried in a conventional dryer.

1. - INTRODUÇÃO

A salga é uma forma de preservação das mais antigas. A Indústria de Salga não tem se diversificado nem acompanhado a evolução das Indústrias de Alimentos em geral. O produto já é prejudicado no seu processamento pela própria escolha da matéria-prima, pois os estoques rejeitados por outras linhas de processamento é que geralmente são destinados à salga.

A Indústria de Salga, tem uma série de vantagens que justificam sua sobrevivência diante de processos tão difundidos como a congelação e o enlatamento. A salga é um processo de fácil aplicação, a qual requer um investimento mínimo de capital, podendo ser instalada em qualquer região geográfica, resultando uma preservação por longos períodos. No entanto, na maioria dos casos, o pescado salgado é de baixa qualidade, sendo manipulado em condições deficientes, como se não precisasse dos cuidados higiênicos e dos cuidadosos tratamentos de qualquer alimento destinado ao consumo humano.

A vida útil de um produto está diretamente ligado à sua atividade de água. O pescado, quando é salgado pelos métodos convencionais, apresenta umidade final média de 56% em base úmida, resultando uma atividade de água teórica de 0.90, a qual deixa o produto exposto ao risco da deteriorização microbiana. Devido a este alto percentual da umidade no produto final, faz-se necessária a estocagem pelo frio. A estocagem a baixa temperatura poderia ser eliminada com a garantia de maior vida útil para o produto, caso fosse encontrada uma forma de reduzir o conteúdo de água, abaixo do percentual crítico. Esta forma de redução de umidade seria a secagem do pesca

do após a salga, operação esta praticamente inexistente na Indústria de Salga Brasileira. Em nosso país, esta operação está limitada à secagem natural, apenas para algumas espécies como o cação. Embora seja de grande importância a redução de umidade no processamento do peixe salgado, um sistema de secagem viria encarecer o produto, considerando que os secadores convencionais são alimentados com fontes de energia, tais como, eletricidade e petróleo. O emprego de energia solar seria um modo de reduzir o uso destas formas convencionais de energia, com a aplicação de um sistema de coletores planos, que transformam a energia radiante em energia calorífica. Quase nada foi feito para o conhecimento da aplicação deste equipamento, assim como da qualidade do produto nele processado.

O presente trabalho visou o estudo do funcionamento de um secador não convencional, aquecido a energia solar, e os problemas que afetam a qualidade do pescado salgado submetido a este tipo de secagem.

2. . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. - Disponibilidade da Matéria-Prima

A espécie corvina (Micropogon furnieri), vem predominando nas estatísticas de captura, desde 1947, marco inicial da pesca em alto mar, no Rio Grande (RS). De 1952 a 1973, seis espécies responderam por 90% do peso do pescado desembarcado, estando a corvina entre as primeiras espécies responsáveis pelo peso total da captura (51).

Esta espécie ocorre durante o ano todo nas áreas de captura, verificando-se maior abundância no período inverno-primavera, quando a corvina acompanha a região de convergência subtropical em território brasileiro (37,51). A corvina é pescada desde Ubatuba, em São Paulo até Montevideo, no Uruguai. De acordo com as estatísticas pesqueiras, as espécies corvina e merluza respondem pela maior parte do desembarque de pescado, contribuindo, cada uma, com 20% sobre o total desembarcado nos últimos anos, chegando a corvina a representar 16% das capturas nacionais (37).

2.1.1. - Produção de Pescado Salgado

Em 1974, a produção nacional de peixe salgado, obteve, em média, 55.000 toneladas, sendo que, praticamente a metade deste produto foi elaborado pela região sul (9).

O Rio Grande do Sul é um estado tipicamente produtor de pescado. Seu complexo industrial abrange 33 indústrias, destas 25 firmas elaboram peixe salgado. A produção de salgados ocupa um dos primeiros lugares nas linhas de processamento, equiparan

do-se apenas a produção de congelados.

No ano de 1974 a produção riograndense de peixe salgado, foi de 63.000 toneladas, das quais 34,6% destinaram-se a salga (37).

2.1.2 - Exportação de Pescado Salgado

A exportação de pescado salgado no Brasil, não atinge mercados internacionais. Um dos estados de maior produção de salgado é o Rio Grande do Sul, sendo responsável por 39,6% da produção nacional. No entanto, sua presença no mercado gaúcho, representa apenas uma pequena percentagem do consumo total, destinando-se a maior parte à exportação interestadual. Conforme podemos verificar na tabela nº 1, a região nordestina é a maior compradora de peixe salgado do Rio Grande do Sul, consumindo 62,8% da produção gaúcha. Os estados que se destacam pelo consumo de salgados no nordeste são Pernambuco e Bahia, os quais são responsáveis pela aquisição de 26,25% do pescado produzido no Rio Grande do Sul (37).

Tabela nº 1 - Mercado nacional para o pescado salgado no Rio Grande do Sul, no ano de 1974. Peso em toneladas.

ESTADO	SALGADO PRENSADO	SALGADO ESPALMADO	TOTAL
RS	16,8	64,6	81,4
SC	3,1	20,3	23,4
PR	703,3	310,2	1.013,5
SP	1.798,5	2.325,7	4.124,2
RJ	151,0	1.532,7	1.683,7
ES	353,8	639,1	992,9
MG	27,3	150,1	177,4
BA	2.504,2	3.125,8	5.630,0
SE	14,1	4,6	18,7
AL	127,7	346,5	474,2
PE	2.622,3	3.103,6	5.725,9
PB	536,5	1.112,0	1.648,5
RN	36,5	135,7	172,2
CE	2,5	29,6	32,1
GO	14,0	-	14,0
TOTAL	8.911,6	12.900,5	21.812,1

Fonte: Morales, F.M. et al. (37).

2.1.3. Importação de Pescado Salgado

Em relação às compras de pescado salgado, o principal produto importado é o bacalhau seco salgado. Este produto chega a representar 99% das compras. A Noruega é responsável por 3/4 do bacalhau importado, seguido pela Espanha, Islândia, França e Canadá. O comportamento da importação do bacalhau pode ser analisado na figura nº 1, onde verifica-se que enquanto a saída de divisa aumenta a cada ano, a partir de 1970, as quantidades adquiridas estão sofrendo uma contínua diminuição, dado ao fato de que em 1975 foram compradas 47.221 toneladas por 31 milhões de dólares e, em 1974, só adquirimos 24.251 toneladas, gastando-se 48 milhões de dólares, em virtude do custo do petróleo nos transportes, (36).

2.2. - Salga

2.2.1. - Tipos de Salga

Botelho (7), Navarro (38) e Voskresensky(49), citam que basicamente três tipos de salga têm sido usados, desde os tempos mais remotos.

Salga a seco: Este processo é realizado, utilizando-se o sal na forma cristalina. O método consiste em formar camadas intercaladas de peixe e sal. Em virtude do pescado ficar em contado com o ar, geralmente é usado para peixes magros, que apresentam um risco menor de oxidação, devido a seu baixo conteúdo de gorduras. A salga realizada a seco, possui a vantagem de tornar desnecessária a secagem do pescado, pois o produto submetido a esse processo resulta numa umidade final de 40%, apresentando a desvantagem de consumir muito sal.

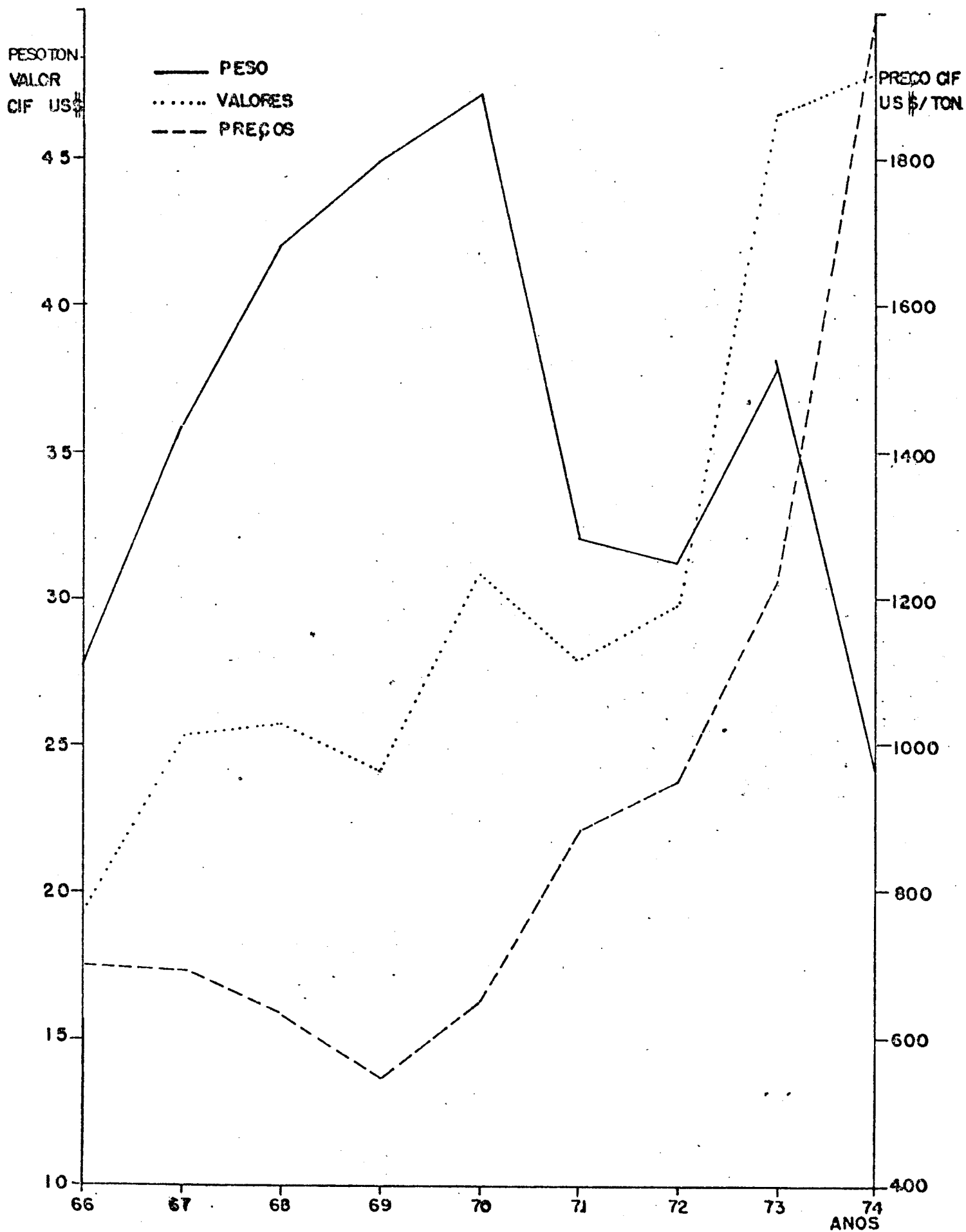


FIGURA Nº 1 EVOLUÇÃO DAS IMPORTAÇÕES DE BACALHAU

Salga úmida: Este processo é realizado em salmoura, previamente elaborada. É apropriado para peixes gordos, onde a rançificação é evitada pela imersão do pescado na salmoura.

Salga mista: Segundo a maioria dos autores, processa-se de maneira que em um primeiro estágio o peixe é salgado em salmoura, e, posteriormente, com sal na forma cristalina.

A partir destes processos básicos, derivam-se outros, como por exemplo: a denominada salga úmida, de uso industrial no Brasil. Este método consiste apenas em adicionar sal seco no músculo, na razão de 30 Kg de sal para 100 Kg de peixe. É uma salga inicialmente a seco, transformando-se em salga úmida pela saída de água de constituição do peixe, simultaneamente com a penetração de cloreto de sódio, no músculo. Botelho e Nort (9) citam que este processo é generalizado, quase que exclusivamente nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Com relação a novos métodos de salga, merece destaque os estudos a respeito do processo de salga rápida e secagem de peixe, desenvolvida por Del Valle et al. (16,17,18,19,20,21,22). Num de seus trabalhos mais recentes nesta área Del Valle (22) desenvolve um método de salga de peixe na forma de polpa, a qual é prensada e seca, tomando o formato de blocos. O método torna-se importante por empregar como matéria-prima peixe desintegrado, podendo ser aproveitado os resíduos de filetagem e espécies pequenas, não aproveitadas, para as linhas de processamento em geral.

2.2.2. - Fenômeno de Salga

Voskresensky (49), definiu salga como sendo um processo de preservação, que tem como base a penetração do cloreto de sódio

no tecido, controlado por vários fatores: físicos, químicos e bioquímicos; resultando na alteração dos constituintes musculares, principalmente proteínas.

Voskresensky divide o fenômeno de salga em três fases:

Na primeira fase o peixe se submete a uma alta pressão osmótica. Neste período, o movimento do sal para o interior do músculo é acompanhado por um movimento mais ativo de saída de água, conseqüentemente há perda de peso do peixe. Na segunda etapa do processo não há muita diferença entre a taxa de sal que penetra no pescado e a água exsudada, igualando-se a concentração de sal na superfície do músculo com a concentração da salmoura circulante. No final do processo, pequenas quantidades de sal se movem para o interior do tecido, resultando um leve aumento de peso no peixe, sendo que a concentração de sal nos fluídos celulares em todo músculo se aproxima, para finalmente igualar-se à concentração da salmoura, que envolve o pescado.

2.3. - Componentes do pescado salgado que influenciam na sua preservação

2.3.1. - Sal

2.3.1.1. - Efeitos do sal na oxidação dos lipídios

Muitos autores tem estudado a respeito do efeito do sal na oxidação lipídica.

Castell (12), fez uma revisão na literatura, verificando que Banks estudou a ação do cloreto de sódio em Arenques, concluindo que o sal acelera a rancidez no músculo cru, mas não após o cozimento, sugerindo que o sistema lábil de aquecimento, envolvia o grupo heme da proteína, postulando mais tarde que a

atividade catalítica seria devido a combinação do grupo heme com as gorduras peroxidadas.

Castell relata ainda, que outros autores por diferentes caminhos, concluíram não ser o cloreto de sódio a causa direta da oxidação lipídica, atribuindo alguns o efeito oxidativo do cloreto de sódio, como resultante da presença de metais pesados existentes no sal.

Chang e Watts (14), sugeriram que se o sal não for absorvido na interfase entre a gordura e a água, as soluções diluídas de sal poderão atuar retardando a oxidação.

Diante destas afirmações os pesquisadores concluíram que o cloreto de sódio puro, não tem efeito direto na oxidação de lipídios, agindo somente em compostos não lipídicos, que ativam a oxidação. Uma exceção neste ponto de vista, foi a teoria proposta por Hills e Conochie (25), em que as gorduras peroxidadas reagem com o cloreto, resultando uma formação de cloro. O cloro livre formado seria o responsável pela oxidação das gorduras.

2.3.1.2. - Efeitos da composição do sal na penetração no músculo

O sal e as suas características são de primordial importância na elaboração de produtos salgados. O sal empregado pelas indústrias brasileiras de salga, apresenta um teor de cloreto de sódio de 96% a 99%. Os sais de cálcio e magnésio que entram na composição do sal propriamente dito, estão na ordem de 0,43% e 0,05%, quantidades estas que não prejudicam a salga.

Tressler apud (8), foi quem estudou pela primeira vez a atuação de sais de cálcio e magnésio em relação à velocidade de penetração do cloreto de sódio, concluindo que o cloreto de cálcio

cio retarda a penetração do cloreto de sódio no interior do músculo do pescado, com maior intensidade que os cloretos ou sulfatos de magnésio.

A presença de sais de cálcio e magnésio em excesso origina um produto de superfície rugosa e dura, com uma coloração ligeiramente mais branca, conferindo um sabor amargo característico, que prejudica a aceitação do produto.

2.3.2. - Água

A água é um fator que controla a estabilidade dos alimentos na estocagem.

O controle da atividade de água é um importante aspecto na preservação dos alimentos de umidade intermediária.

Alimento de umidade intermediária, é aquele alimento que possui uma atividade de água de 0,60 a 0,85.

Uma das formas de definir atividade de água, é a relação existente entre a pressão de vapor de água dos alimentos, a uma mesma temperatura e pressão, e a pressão de vapor de água pura nas mesmas condições de temperatura e pressão.

A atividade de água leva em conta a redução da pressão de vapor de água dos alimentos, como resultado da interação dos componentes sólidos (sal, açúcar e outros solutos) e os espaços capilares.

Carretero (11) indica que devido a concentração de sal nos líquidos tissulares do pescado salgado, a atividade de água é igual a atividade de água correspondente a uma solução saturada de cloreto de sódio; ou ligeiramente inferior devido ao efeito redutor da pressão de vapor de outros componentes.

A diminuição da pressão de vapor de um solvente devido a presença de um soluto é expressa quantitativamente no caso de solutos ideais pela lei de Raoult, segundo o qual a redução da pressão de vapor do solvente é igual a fração molar do soluto.

Assim:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Onde:

p_0 = pressão de vapor do solvente.

p = pressão de vapor da solução.

n_1 = número de moles do soluto.

n_2 = número de moles do solvente.

Da equação anterior se deduz que a pressão de vapor da solução referente ao solvente puro, descreve a atividade de água, e é igual a fração molar do solvente, podendo-se determinar quantitativamente a atividade de água a partir da equação:

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Onde:

a_w = atividade de água.

p = pressão de vapor da água da amostra.

p_0 = pressão de vapor da água pura.

n_1 = número de moles do soluto.

n_2 = número de moles da água.

Kaplow (25) cita que o uso desta fórmula é de grande importância para o cálculo aproximado da atividade de água de uma solução ou de um alimento de composição conhecida, admitindo-se que a lei de Raoult pode ser aplicada com certos desvios, a soluções não ideais.

Assim, para um produto salgado o cálculo da atividade de água será:

$$a_w = \frac{H_2O \text{ p.100}}{\frac{H_2O \text{ p.100}}{PM \ H_2O} + \frac{ClNa \text{ p.100}}{PM \ ClNa}}$$

O cálculo da atividade de água teórica do pescado salgado resulta em valores diferentes da medida real efetuada em aparelhos específicos para esta finalidade, devido ao fato que a maioria dos alimentos são sistemas não ideais. A lei de Raoult constitui apenas um guia de valor limitado, já que considera os solutos atuando independentemente uns dos outros. Além disso não considera a forma como a água está incorporada no alimento. Quando a água está emulsionada, o tamanho das gotas influi notavelmente na pressão de vapor, dando resultados diferentes dos calculados pela lei de Raoult.

Uma outra limitação para atividade de água é a umidade relativa, existe a tendência do estabelecimento de um equilíbrio entre a pressão de vapor da água do ambiente e a pressão de vapor de água do alimento. Este fato origina um processo de adsorção de moléculas de água por parte do alimento, se produzindo uma migração de água do meio ambiente ao produto. Desta maneira a variação na pressão de vapor da água do alimento acarretará modificações na atividade de água, deixando o produto suscetível a ação de microorganismos.

Labuza (29, 30, 31, 32, 33, 34) tem discutido a respeito da preservação dos alimentos de umidade intermediárias. Labuza (31), elaborou um mapa da estabilidade química e microbiológica dos alimentos em função da atividade de água, representado na figura nº2. Neste gráfico podemos verificar que dentro da faixa de atividade de água (0.60 a 0.85) referente aos alimentos de umidade intermediária, muitas reações causadoras da deterioração poderão ocorrer, incluindo a oxidação lipídica, escurecimento não enzimático, atividade enzimática e crescimento microbiano.

Karmas e Chen (27), estudaram a correlação entre a água ligada e a atividade de água em produtos salgados, sugerindo que a ligação iônica entre o ion cloro e a água poderia ser a responsável pela redução da atividade de água encontrada.

2.3.3. - Gorduras auto-oxidáveis

A oxidação dos lipídios ocorre mediante um mecanismo de radicais livres em que os grupos metilenos unidos à liga dupla estão sujeitos ao ataque de oxigênio. Existindo radicais livres como iniciadores, produz-se uma reação em cadeia, cujos primeiros produtos formados, são os hidroperóxidos. Esses hidroperóxidos se decompõem para originar novos radicais livres capazes de iniciar a reação pela qual o mecanismo é autocatalítico.

O mecanismo autocatalítico da auto-oxidação mundialmente aceito, proposto por Farmer apud Olcott (39), expresso em reações esquemáticas é o seguinte:

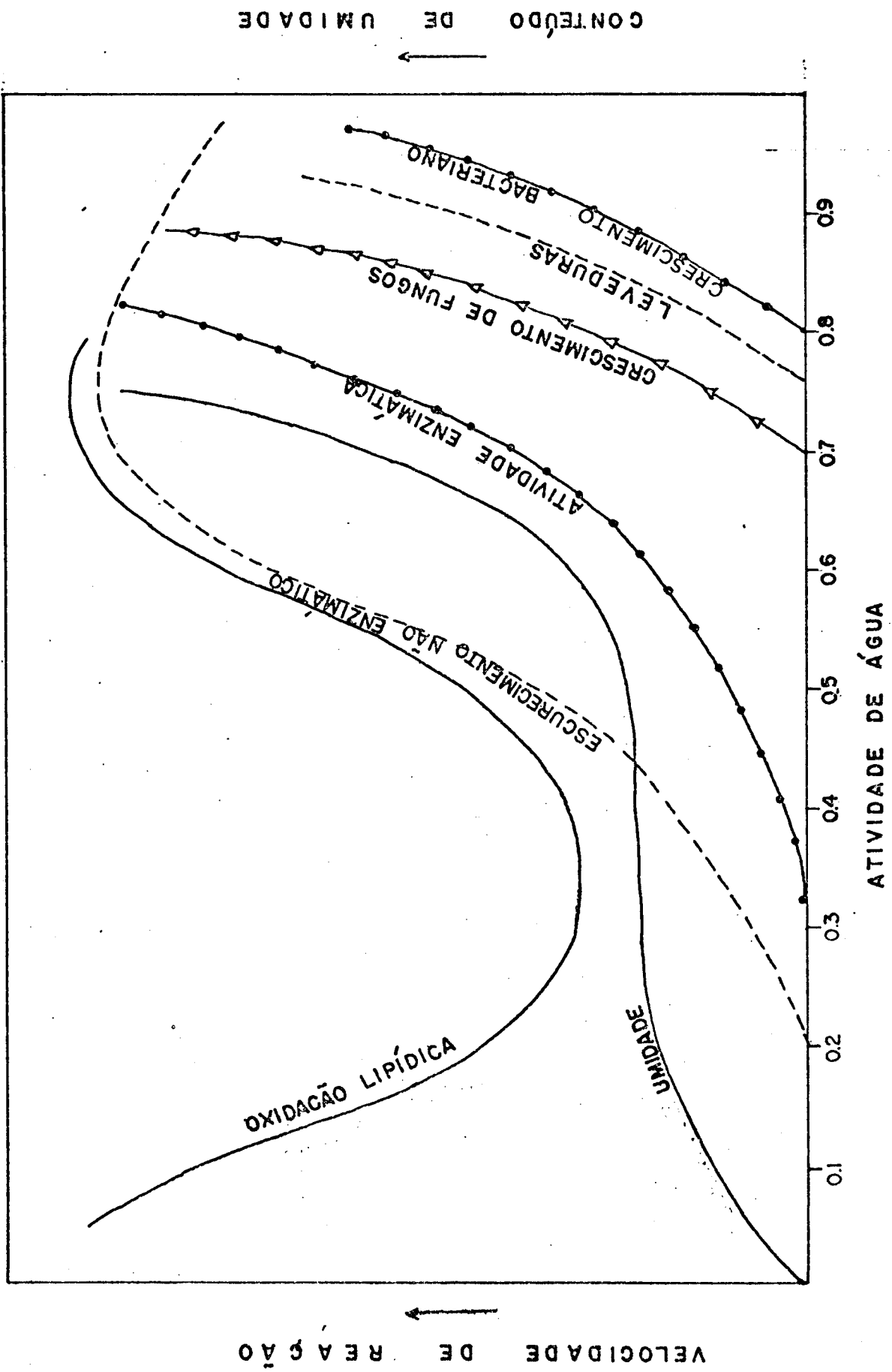
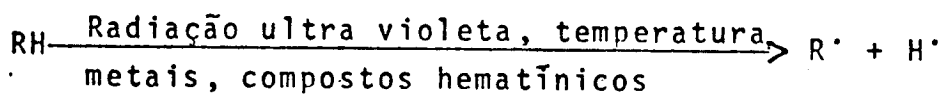
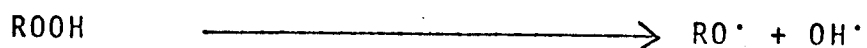


FIGURA Nº 2 MAPA DA ESTABILIDADE DOS ALIMENTOS EM FUNÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA.

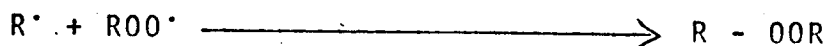
Iniciação:



Propagação:



Terminação:



A etapa de iniciação é denominada período de indução, onde a absorção de oxigênio é muito lenta, e o índice de peróxido cresce muito pouco com o tempo. Na etapa seguinte da propagação o índice de peróxido cresce até atingir um máximo, nesta etapa, a velocidade de decomposição dos peróxidos se iguala a sua velocidade de formação. Finalmente na etapa de terminação a decomposição dos peróxidos prevalece, ocorrendo então, a polimerização do óleo.

A oxidação deteriorativa em peixes foi estudada por Tappel (47) que atribuiu aos compostos hematínicos localizados na linha lateral do músculo, um importante papel na catálise da oxidação. Este estudo foi confirmado por Stansby e Brown (42), que estudando os peixes com alto teor de hematina, observaram a grande suscetibilidade destas espécies à rancidez oxidativa.

Castell (13), estudou a ação oxidativa de aminoácidos, concluindo que eles diferem entre si no efeito oxidativo. Com o triptofano e a prolina, foi observado um efeito antioxidante. No entanto a cisteína e a asparagina demonstraram agir como proantioxidante.

2.4. - Antioxidantes e sinergistas

2.4.1. - Antioxidantes

A estabilização das gorduras dos alimentos pelo uso de antioxidante, tem sido estudada por muitos pesquisadores.

Olcott (39), define antioxidante como uma substância que quando presente em um material oxidável, em concentração relativamente reduzida, inibe marcadamente a velocidade de reação com o oxigênio.

Esta inibição pode ocorrer tanto na etapa de iniciação como nos estágios primários da etapa de propagação, no processo de auto-oxidação dos lipídios.

Há muitos trabalhos a respeito da utilização de antioxidante fenólicos em pescado.

O butilato de hidroxianisol (BHA) e o butilato de hidroxitolueno (BHT) são antioxidantes fenólicos de baixa toxicidade limitadores das reações em cadeia, que ocorrem nos radicais livres.

O limite de aceitabilidade dos antioxidantes fenólicos é de 200 ppm, baseado no conteúdo de gordura. Segundo Labuza (31), muitos trabalhos têm demonstrado que esta quantidade tem índice abaixo do nível tóxico para os seres humanos.

O mecanismo de ação destes antioxidantes fenólicos estão representados pelo BHA, na figura nº 3, numa maneira típica de doação de hidrogênio pelo antioxidante, descrita por Shelton, apud Stuckey (43).

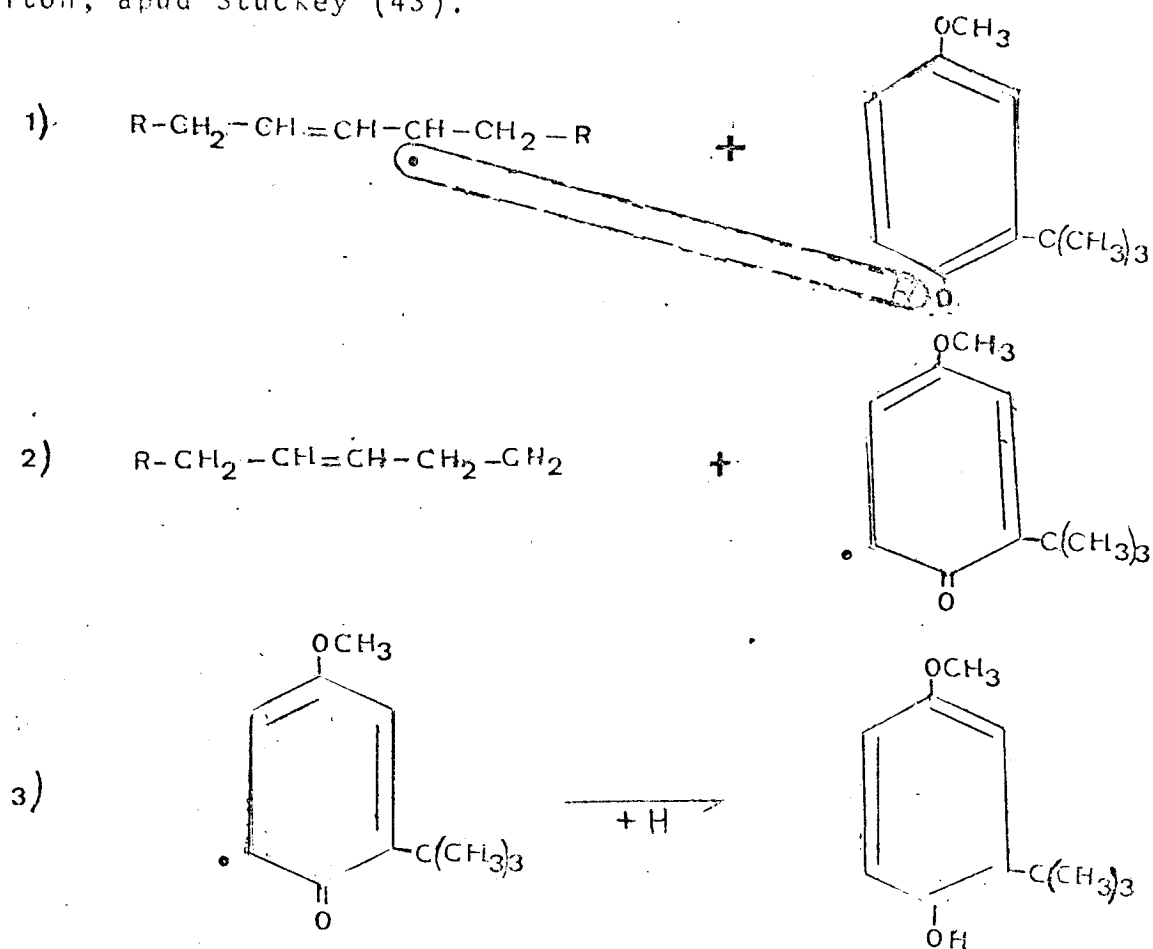


Figura nº 3 - Reação do antioxidante fenólico (BHA) com o lipídio insaturado.

Anderson e Danielson (2), Stuckey (44) e Sweet (45), entre outros autores, têm estudado a estabilização das gorduras em produtos a base de peixe, pelo uso de antioxidante. Assim como a ação combinada destes compostos com certos produtos químicos, tais como o ácido ascórbico e o ácido cítrico.

Stuckey (43), trabalhou com antioxidantes fenólicos em pescado congelado, achando-os ineficientes para retardar a oxidação. Entretanto, Labuza (30), demonstrou que para produtos congelados e secos, o BHA e o BHT, foram bastantes eficazes.

Muitos são os trabalhos a respeito do uso de antioxidante em produtos do mar, porém ainda não foi encontrado um tratamento satisfatório contra o desenvolvimento da rancidez oxidativa nestes produtos.

Anderson e Mendelsohn (3) citam que, a ação antioxidante de certos compostos químicos, tais como ácido ascórbico, tocoferóis, combinação de BHA e BHT em produtos do mar.

2.4.2. - Ácido cítrico

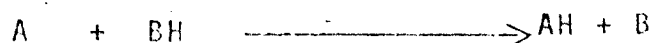
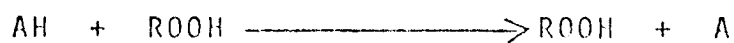
Vários trabalhos tem sido realizados com objetivo de estudar a ação de compostos quelantes.

O ácido cítrico e outros compostos semelhantes têm sido usados como agentes quelantes em óleos e alimentos de umidade intermediária. Thyo et al. (48) estudaram o efeito do ácido cítrico e do EDTA (etileno diamino tetra-acético), como agentes quelantes combináveis com o BHA em função da atividade de água para um sistema modelo. Neste experimento, o BHA em combinação com o ácido cítrico, mostrou-se eficiente em carne de porco e frango com uma atividade de água de 0.75.

2.4.3. - Ácido ascórbico

O ácido ascórbico exerce acentuado efeito sinergista, da mesma forma que o ácido cítrico. Tappel e Uri apud Labuza (31), sugerem que o ácido ascórbico possui o seguinte mecanismo siner-

gista:



Tanto o ácido cítrico como o ascórbico não apresentam nenhum problema de toxidez devido a sua presença natural no organismo.

2.5. - Medidas de Rancidez

Os métodos de medidas de rancidez oxidativa, têm sido estudados por Bernheim et al.(5), Dugan (23), Lea (35), Sinnhuber (46,52), e Yu et al.(52) entre outros pesquisadores.

Segundo Lea (35), a estimacão de peróxido ou oxigênio ativo pelo procedimento iodométrico é o método mais amplamente usado para seguir a auto-oxidação de gorduras comestíveis, embora com limitacões no tocante a correlacão com testes organolépticos.

O índice de peróxido mede a quantidade de antioxidantes contida em uma determinada substancia e se assume que todos eles são peróxidos. Usualmente é expresso em miliequivalente de peróxido por quilo de lipídio.

O teste do ácido tiobarbitúrico, ou simplesmente teste de TBA é também muito usado para medidas de rancidez. Bernheim et al (5), demonstraram que, quando certos tecidos são misturados com 2-tiobarbitúrico, a cor produzida era resultante da oxidacão dos lipídios insaturados. Yu (53) verificou que o peixe oxidado, reagindo com TBA, produz uma coloracão vermelho-alaranjado. Acredita-se que o pigmento vermelho de TBA produzido, seja dado pela configuracão molecular de duas moléculas de TBA, uma de

aldeído malônico e a provável eliminação de duas moléculas de água, conforme podemos ver na figura nº 4.

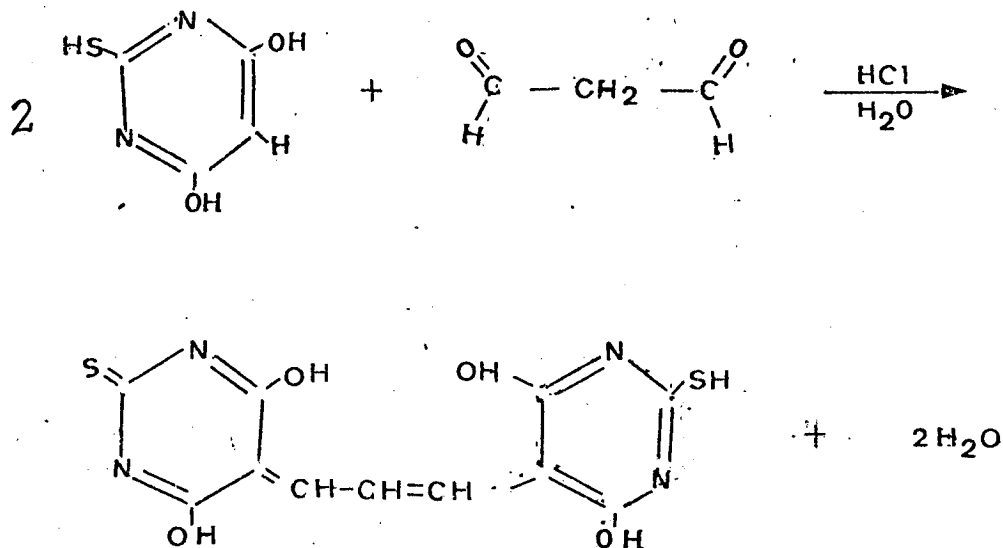


Figura nº 4 - Pigmento de TBA.

Entretanto, o mecanismo preciso da forma pela qual esta substância é produzida, durante a auto-oxidação das gorduras, não é bem elucidado.

O pigmento vermelho de TBA possui uma absorção de 535nm. Os resultados são expressos em miligrama de aldeído malônico por grama de amostra.

2.6. - Secagem

A secagem natural de pescado, que consiste em expor o peixe diretamente à ação da radiação solar e do ar ambiental, está entre os métodos mais antigos de preservação de alimento. Foi muito usada pelos egípcios, e acredita-se ter sido uma das formas de preservação mais utilizada pelas primitivas tribos da Idade da Pedra.

Segundo Burgess e Cutting (11), a secagem artificial de pescado iniciou-se em 1940, pela Torry Research Station

através de uma dessecação, na qual eram conhecidas as condições termodinâmicas do processo. Vários tipos de secadores foram experimentados, entre eles o de camisa a vapor, de rolos e secadores providos de ar quente, sendo este, o tipo classificado como o mais adequado para a secagem de produtos marinhos.

Botelho e Nort (9) citam que no Brasil não é realizada a secagem artificial de pescado, e mesmo a secagem natural não tem grande repercussão, sendo limitada, basicamente, apenas para a espécie cação.

O pescado salgado é embalado com uma umidade em torno de 50% o que resulta um poder de conservação muito limitado, agravando com as variações de temperatura e umidade a que está sujeito durante a comercialização.

A bibliografia cita alguns dados de secagem artificial para o pescado salgado, porém na maioria dos casos, as informações a respeito das variáveis termodinâmicas de secagem não são completas, limitando-se geralmente em citar a temperatura na qual foi realizada a operação.

Em 1956 Beatty apud Furuya (24) ensaiou as primeiras tentativas de secagem artificial com espécies brasileiras, como a corvina, pescada olhuda, pescadinha e merluza. Foi observado que estas espécies podem ser secas até 40°C, sem sofrer cozimento, resultando um produto isento de defeitos de texturas e de alterações organolépticas, que podem se tornar inaceitáveis ao consumo humano. Para a corvina foi verificado que o cozimento ocorreu aos 42°C e, possivelmente, a 41°C. O cação e a viola ficaram cozidos aos 39°C. Em vista destes resultados, Beatty concluiu que para estas espécies a temperatura de secagem deve ser em média de 38°C.

Dados experimentais obtidos por Wirts et al. (50), durante a secagem do cação e da pescada, demonstraram que quando estes peixes são secos a 30°C e 35°C, resultam um produto de boa qualidade, o que não ocorre quando a secagem é feita a 45°C.

Sanches e Lam (41), citam para a merluza a temperatura de 28°C como sendo a temperatura ótima para a obtenção de um produto de qualidades físicas, químicas e organolépticas aceitáveis ao mercado consumidor.

No tocante a velocidade de secagem, um fator importante é a maneira pela qual o pescado é aberto. Beatty apud Furuya (24), trabalhou com a corvina salgada e úmida, escalada pelo dorso e pelo ventre a uma mesma temperatura, umidade relativa e teor de água inicial. A corvina escalada pelo dorso, secou três horas mais rápido que a escalada pelo ventre.

Tendo em vista as desvantagens da secagem natural, tais como higienização, mão de obra, área ocupada e o alto custo das formas de energia utilizadas para a secagem artificial, procuram os cientistas outras formas de secar alimentos. Uma destas formas é a secagem de alimentos com o uso de coletores solares, que transformam a energia radiante em calorífica.

No Brasil este campo de pesquisa, ainda é muito recente e pouco se tem feito para o conhecimento da aplicação deste sistema de coletores.

A Universidade Estadual de Campinas vem realizando experimentos de secagem com a utilização de coletores solares. Roa e Macedo (40) obteram bons resultados com a aplicação da energia solar convertida em energia calorífica para a secagem de grãos.

3. - MATERIAL E MÉTODOS

3.1. - Material

3.1.1. - Matéria-prima

A matéria-prima de estudo, constituiu de três lotes de corvina (Micropogon furnieri). Dois lotes de 150 kg cada, foram adquiridos em frigorífico local, nos meses de março e junho de 1976. Por ocasião da compra, o produto se encontrava nas condições habituais de comercialização, ou seja, armazenado em refrigerador e coberto com uma camada de gelo picado, mantendo-se na temperatura média de 5°C. Um terceiro lote, também de 150 kg de corvina salgada, foi obtido em uma indústria de pescado de Rio Grande (RS), em agosto de 1976.

3.1.2. - Ingredientes, aditivos e reagentes analíticos

Sal comercial refinado, com 99% de cloreto de sódio.

Butilato de hidróxianisol (BHA), SIGMA Chemical Company.

Butilato de hidroxitolueno (BHT), SIGMA Chemical Company.

Ácido cítrico p.a.

Ácido ascórbico p.a.

2-ácido tiobarbitúrico p.a.

Ácido tricloro acético p.a.

Ácido acético p.a.

Clorofórmio p.a.

Outros reagentes e drogas comuns em laboratório.

3.1.3. - Aparelhos de laboratório e equipamentos de secagem

3.1.3.1. - Aparelhos de laboratório

Espectrofotômetro Spectronic-20 - Baush & Lomb

Centrífuga refrigerada - Model B-20A - International
Equipment Co.

Balança analítica (kg).

Estufa - Famen Ltda.

Outros equipamentos comuns em laboratório.

3.1.3.2. - Equipamentos para secagem com coletores solares

a) câmara de secagem

O secador aquecido com coletores solares utilizado neste trabalho, consta de uma câmara de aço vertical (figura nº 5), medindo 1,40 m de comprimento por 0,60 m de largura. É dotado de sete prateleiras perfuradas e removíveis. A primeira e sétima prateleira correspondem, respectivamente, a entrada e saída do ar. O ar entra no secador por uma abertura inferior lateral, onde é acoplado um ventilador, que impulsiona o ar para dentro da câmara de secagem. As prateleiras são perfuradas em uma área média de 10% da área total, de maneira que o fluxo de ar seja uniformizado, passando por toda matéria-prima exposta nas prateleiras. A distância entre uma prateleira e outra é de 0,20 m. Na entrada e saída do ar de secagem, assim como na posição de cada prateleira, o secador possui furos nos quais são introduzidos termômetros de bulbo seco e bulbo úmido.

b) coletor de radiação solar

O coletor (figura nº 6), apresenta as dimensões de 8 m de comprimento por 1 m de largura, ocupando uma área de 10 m². É constituído de chapas de alumínio com 0,2 mm de espessura, sendo que a superfície exposta ao sol é pintada de preto fosco com o objetivo de transformar a energia radiante em calorífica. A chapa preta é envolvida por um filme de polietileno, que constitui o ducto para o ar e evita as perdas de calor da chapa aquecida.

3.1.3.3. - Equipamento para secagem à energia elétrica

Foi utilizado um secador tipo túnel em U, horizontal, constituído de madeira, com 3,50 m de comprimento por 0,56 m de largura, conforme representado na figura nº 7. A câmara de secagem está dividida em 2 partes, cada uma dotada de três compartições com portas que se encaixam na parede do secador. Cada compartição é capaz de conter 4 peneiras de tela de arame, medindo 0,39 m de comprimento por 0,27 m de largura, onde é acondicionado o pescado, distante uma da outra de 0,05 m. O ar é aquecido por intermédio de quatro resistências elétricas, uma das quais está controlada por um termostato. O ar quente é impulsionado para dentro da câmara de secagem, através de um ventilador. Na entrada e saída do ar de secagem são instalados termômetros de bulbo seco e de bulbo úmido, para medir a temperatura e a umidade do ar de secagem.

COLETOR DE ENERGIA SOLAR ADAPTADO AO SECADOR DE PEIXES

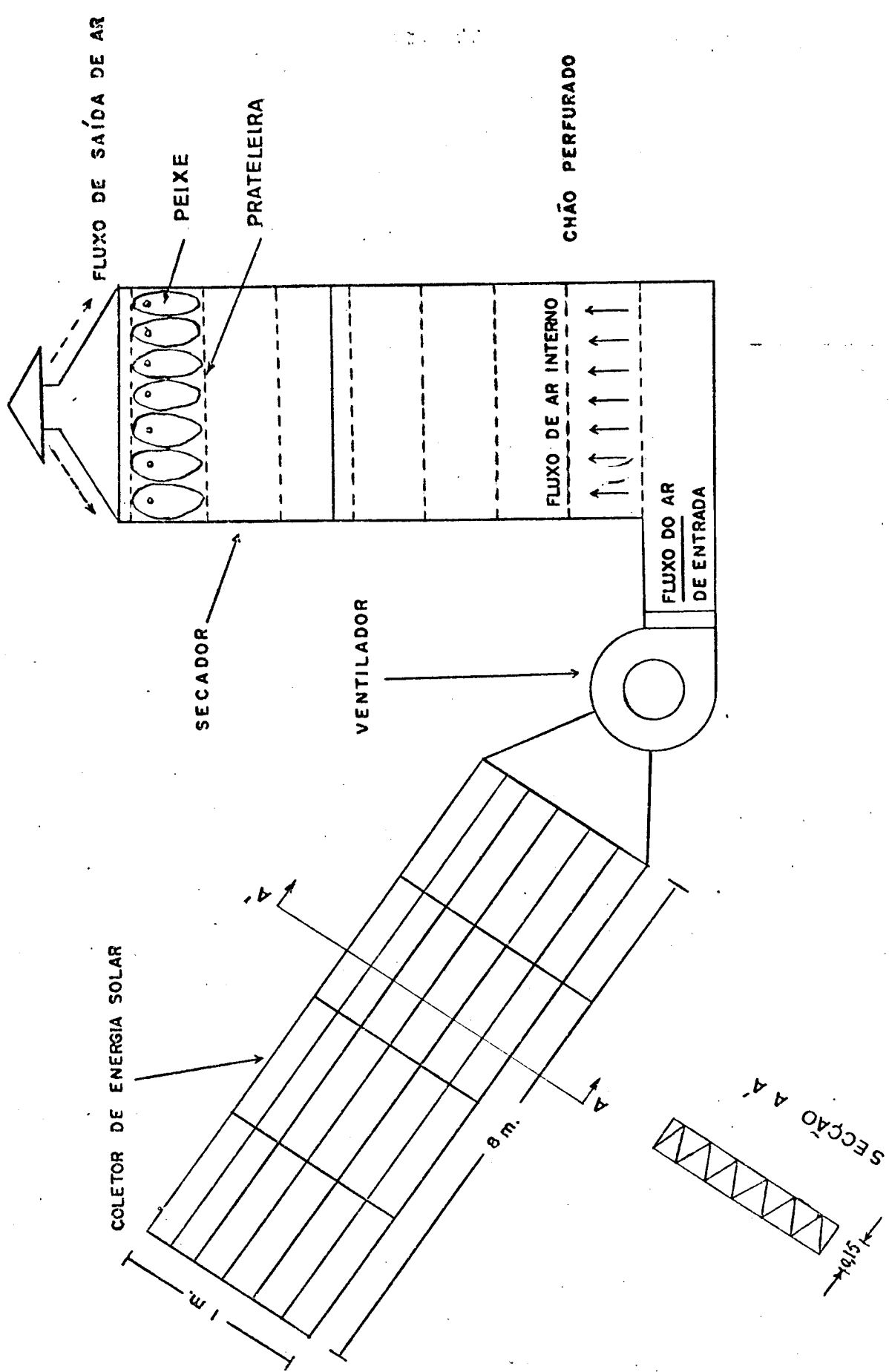


FIGURA Nº 6

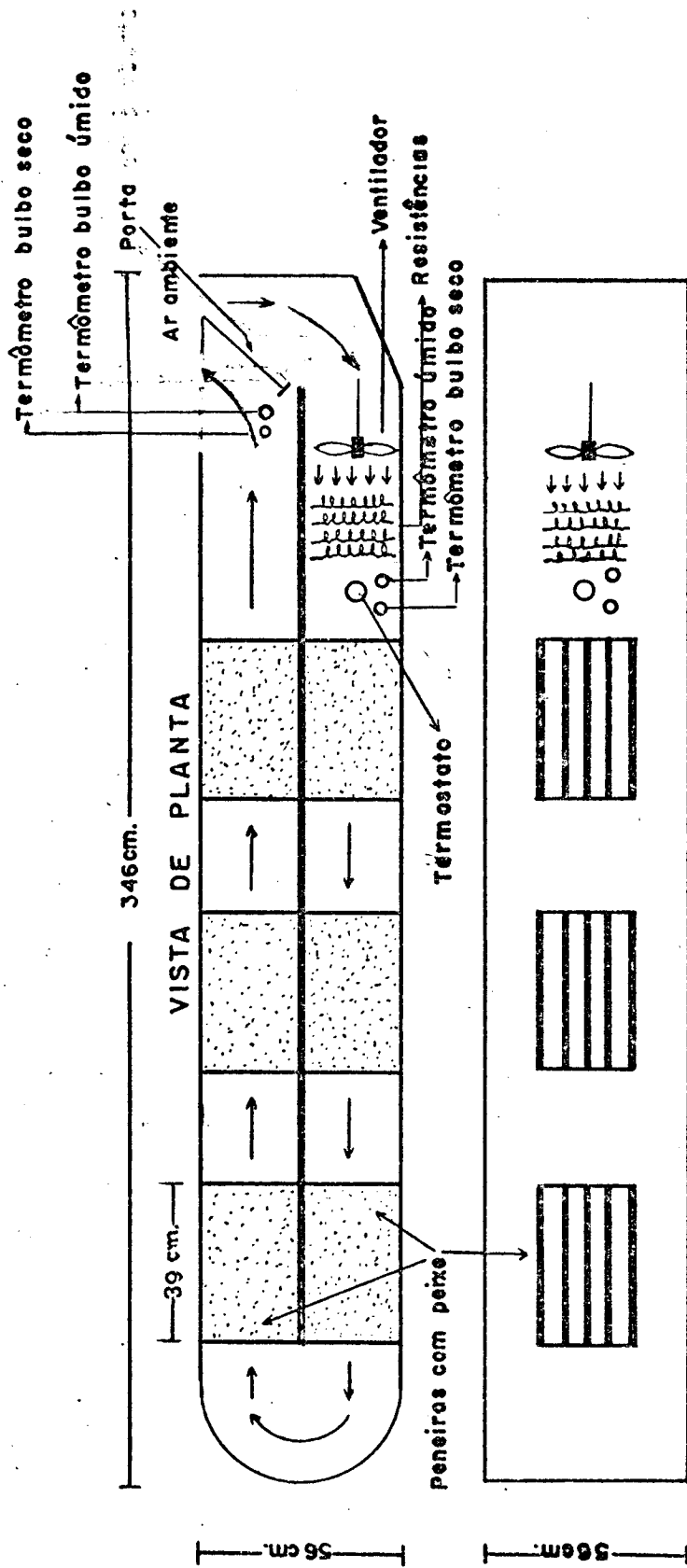


FIGURA Nº 7 PLANO DO SECADOR HORIZONTAL TIPO TÚNEL EM "U"

3.2. - Processamento

3.2.1. - Processamento da corvina fresca para secagem em túnel

O pescado fresco foi eviscerado e fileteado, obtendo-se dois filês de cada peixe. Os filês foram submetidos ao processo de salga úmida, industrialmente usado no Brasil, sendo os mesmos cobertos de sal e acomodados em recipientes plásticos.

A relação peixe-sal foi de 30 kg de sal para 100 kg de peixe. Foram colocados pesos em cima dos filês, para evitar sua flutuação durante o período de salga. A salga realizou-se à temperatura ambiente (25°C), por um período de 8 dias.

Com a finalidade de eleger um antioxidante capaz de inibir o desenvolvimento da rancidez do pescado, na operação de secagem e estocagem, fez-se o tratamento com Butilato de hidroxianisol (BHA) e Butilato hidroxitolueno (BHT), os quais foram os compostos escolhidos em outros testes preliminares, onde se utilizou também o propil galacto (PG) e α tocoferol. Paralelamente, amostras sem nenhum tratamento foram separadas para controle.

Os antioxidantes foram aplicados em combinação com o ácido cítrico e o ascórbico a uma razão de 0,25 g de cada composto mencionado, para cada 100 ml de salmoura saturada. Por serem os antioxidantes fenólicos apenas parcialmente solúveis em água, dissolveu-se previamente em etanol e logo dispersou-se na salmoura. A mistura protetora da oxidação, aqui denominada salmoura de imersão, foi emulsionada em um liquidificador e, posteriormente, o pescado salgado foi imerso por 30 minutos. Antes da entrada no secador a matéria-prima foi drenada por 30 minutos, para retirar o excesso de salmoura. O fluxograma do processamento deste lote de pescado é representado na figura nº 8.

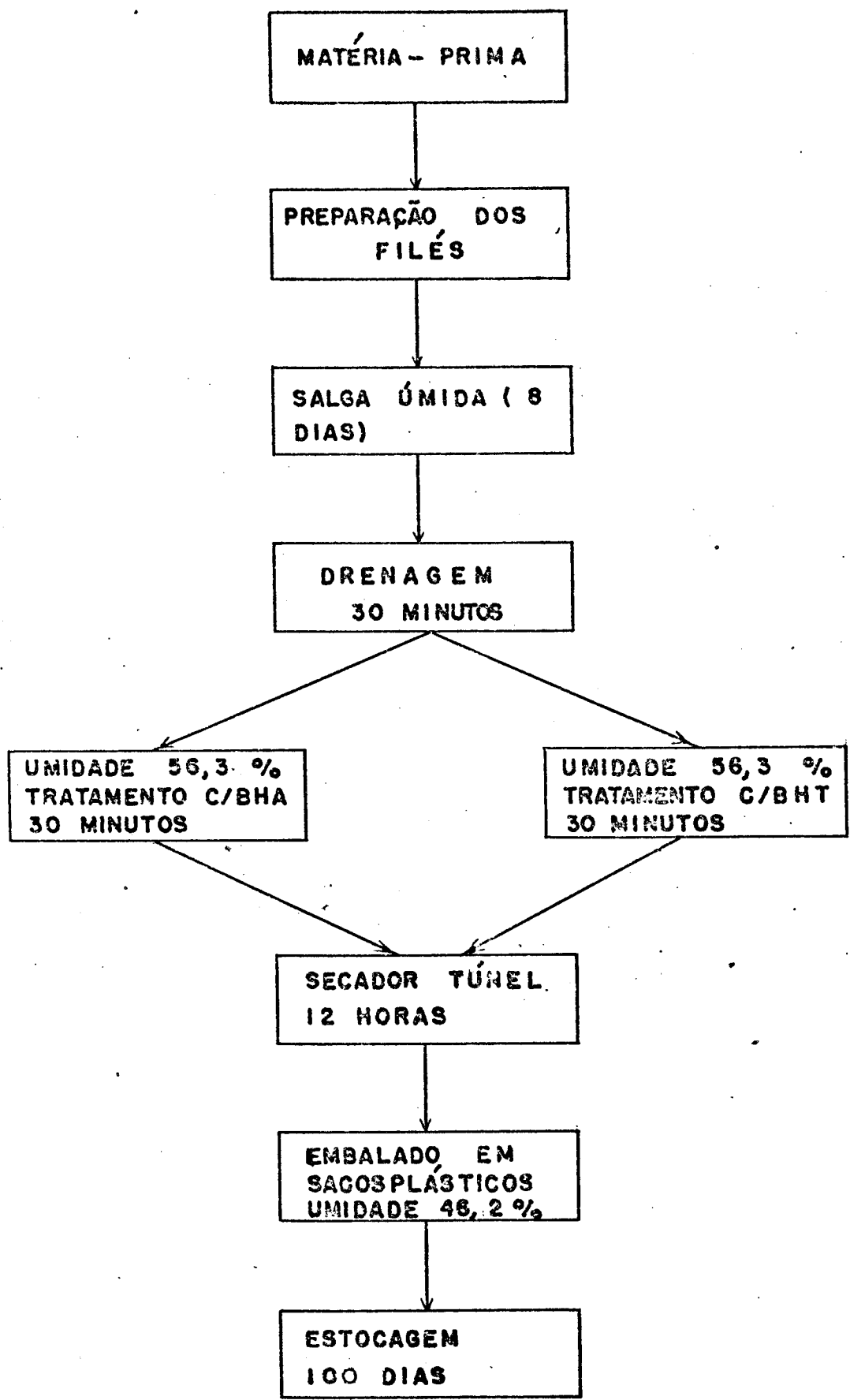


FIGURA Nº 8 FLUXOGRAMA DE PROCESSAMENTO DA CORVINA FRESCA PARA SECAGEM EM TÚNEL.

3.2.2. - Processamento da corvina fresca para secagem com coletores solares

Para secagem solar seguimos a mesma linha de processamento da matéria-prima seca em túnel. Porém, deste lote, metade do produto foi submetido à prensagem através de um empilhamento, por 12 horas, a fim de eliminar a salmoura livre e parte da água de constituição, retida nas estruturas capilares. As amostras foram tratadas apenas com o BHA, na mesma concentração utilizada para o experimento em túnel. O fluxograma desta operação está representado na figura nº 9.

3.2.3. - Processamento da corvina salgada industrialmente, para secagem em ambos secadores em estudo

A corvina oriunda do Rio Grande do Sul, adquirida já salgada foi processada de maneira semelhante a corvina fresca processada na planta piloto da FEAA. O tempo de cura foi de 10 dias nos tanques de salga da indústria e logo empilhada por 4 dias, para efetuar-se a prensagem. O fluxograma da elaboração do produto final salgado pode ser observado na figura nº 10.

3.2.4. - Secagem no secador aquecido com coletores solares

3.2.4.1. - Disposição da matéria-prima no secador

Os filês salgados foram pendurados em ganchos de arame, presos às sete prateleiras.

A corvina salgada industrialmente, foi pendurada no sentido longitudinal, em espetos metálicos. Foram utilizados quatro espetos por prateleira, ficando o pescado uniformemente distribuído no secador.

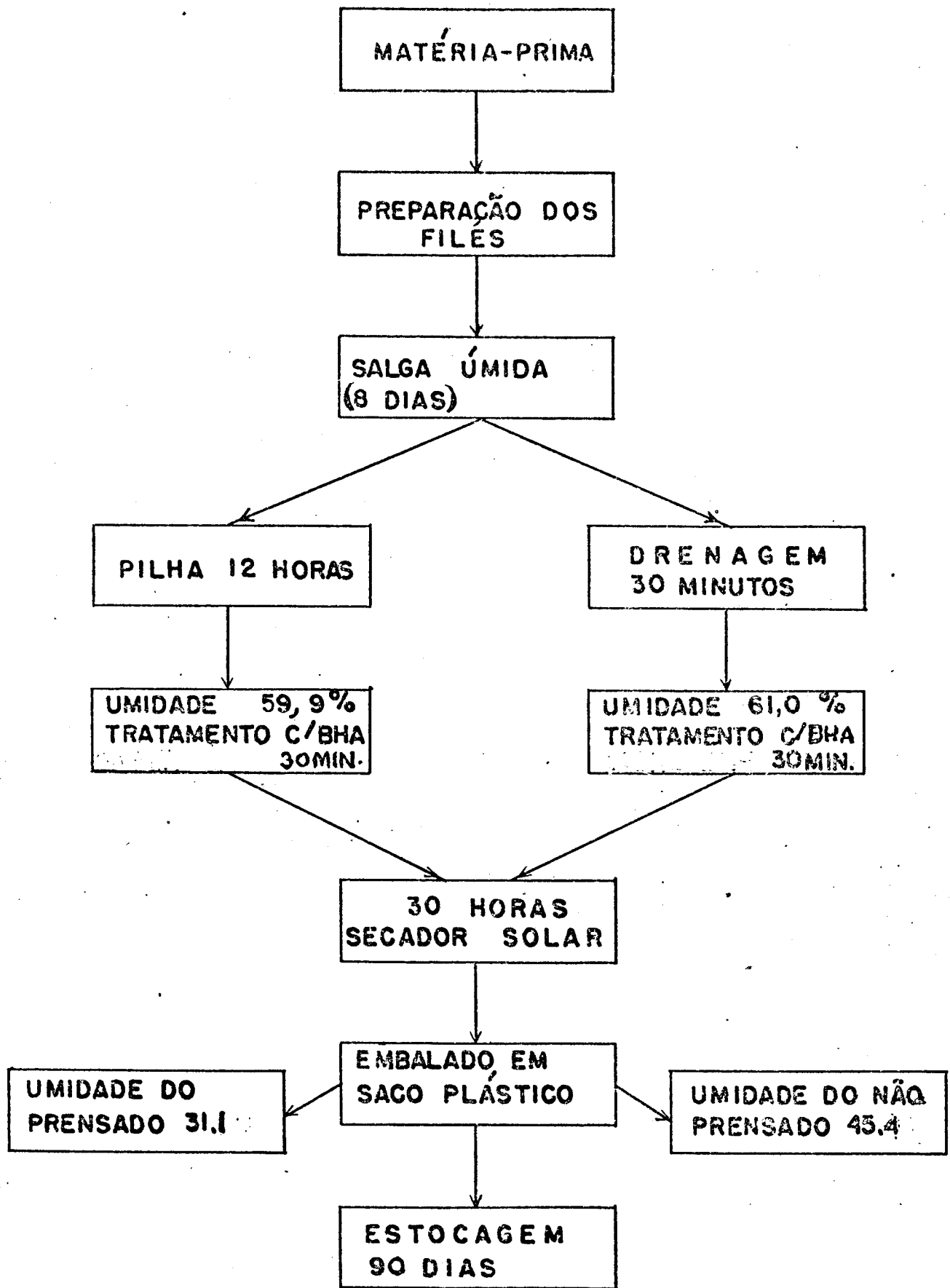


FIGURA Nº. 9. FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DA CORVINA FRESCA PARA SECAGEM SOLAR.

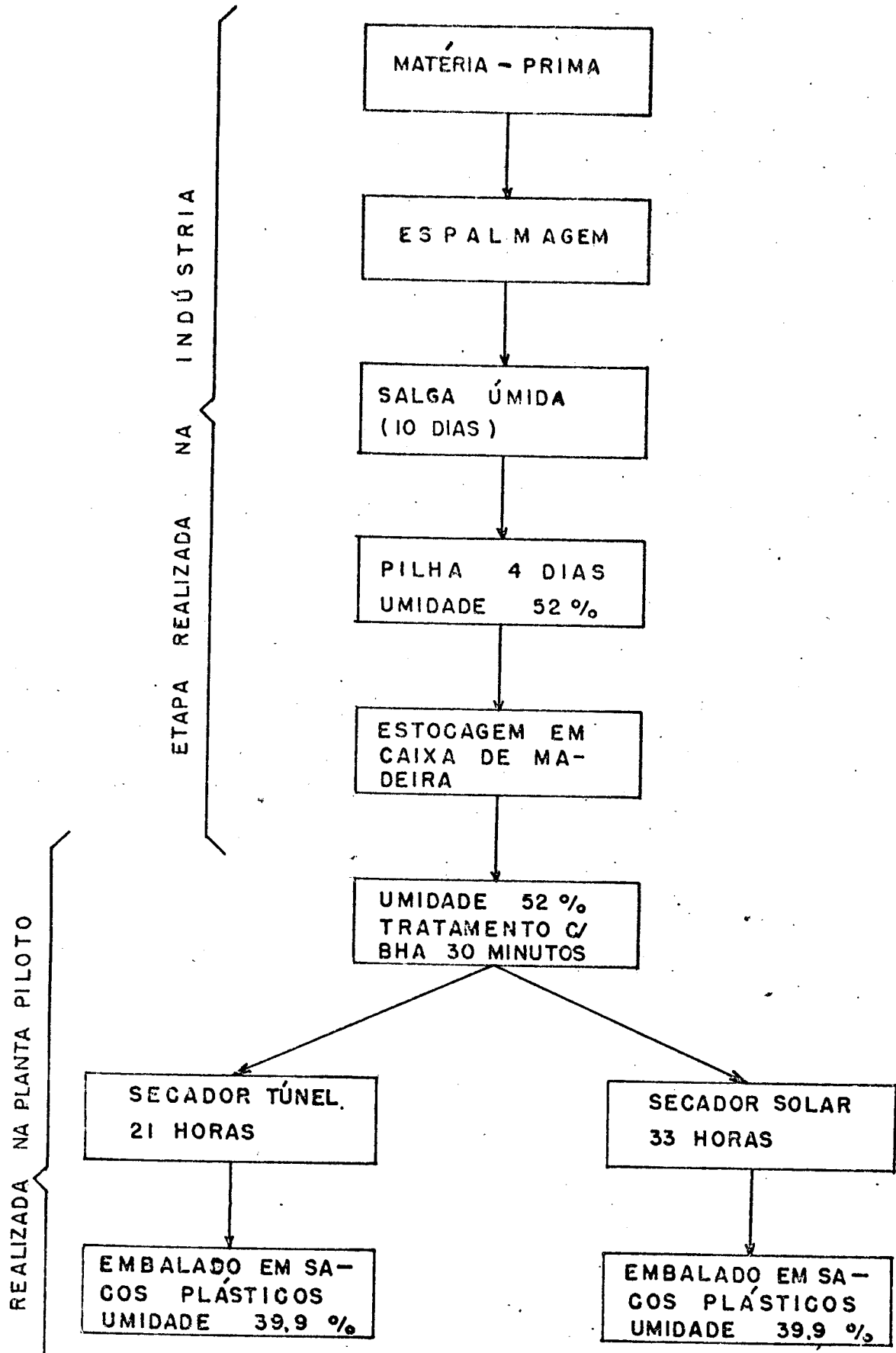


FIGURA Nº 10 PROCESSAMENTO DA CORVINA ESPALMADA SALGADA INDUSTRIALMENTE PARA SECAGEM EM AMBOS SECADORES.

3.2.4.2. - Operação de secagem

O secador aquecido com coletores solares foi ligado às primeiras horas da manhã (7,30 h) e desligado no final da tarde (5 h), obtendo-se assim todas horas de maior intensidade solar diária. Em intervalos de uma hora, foi realizada a pesagem das prateleiras, para que fosse medida a perda da umidade do produto. As variações de temperatura e umidade do ar de secagem foram medidas em intervalos de 15 minutos.

3.2.4.3. - Medidas de velocidade do ar de secagem

As medidas de velocidade do ar para o cálculo da vazão, foram tomadas na entrada e saída do ar de secagem, assim como na posição de cada prateleira, em diferentes pontos de uma mesma secção. Utilizou-se para esta operação um termo-anemômetro.

3.2.4.4. - Curvas de umidade

Para a elaboração das curvas de umidade foi determinado o teor de umidade do pescado em base úmida, em função do tempo de secagem.

Para os filês salgados processados na planta piloto da FEAA, estudou-se apenas as curvas de umidade para o pescado prensado e não prensado, situado na quarta e quinta posição do secador (figura nº 11). Para o pescado salgado na indústria, estudou-se as curvas de umidade para as sete posições no secador (figura nº 13).

3.2.4.5. - Curvas de temperatura

As curvas de temperatura foram obtidas medindo-se as temperaturas de bulbo seco e de bulbo úmido em intervalos de 15 mi-

nutos, na entrada e saída do ar de secagem e nas posições de cada prateleira.

Para o experimento que se usou filões de corvina foram realizadas curvas com as medidas de temperatura de entrada e saída do ar de secagem e do ar que passa através da quarta prateleira, na qual estavam expostos os filões prensados (figura nº 12).

Não se elaborou curva para o pescado não prensado, situado na quinta posição do secador, devido a pequena diferença de temperatura do ar que passa entre a quarta e a quinta prateleira do secador.

As medidas de temperatura foram referentes ao último dia de secagem.

Na secagem da corvina salgada na indústria, construiu-se curvas de temperatura, com as medidas de entrada e saída do ar de secagem e para o ar que passa pela primeira e última prateleira. Estas curvas tiveram como objetivo mostrar o gradiente de temperatura e umidade no interior do secador, conforme podemos observar na figura nº 14.

As medidas de temperatura utilizadas para a elaboração das curvas foram as registradas no terceiro dia de secagem, por ter sido quando se obteve a maior temperatura deste experimento e também por ter sido o dia de saída da primeira prateleira.

3.2.5. - Secagem no secador à energia elétrica

3.2.5.1. - Disposição da matéria-prima no secador

Os filões salgados foram distribuídos em número de quatro em cada peneira. No entanto, para a corvina salgada na indústria, em forma espalmada, apenas dois exemplares foram colocados nas pe

neiras, alternados no sentido cabeça-cauda.

3.2.5.2. - Operação de secagem

A temperatura média de secagem foi 40°C. A umidade do ar de secagem foi registrada, adaptando-se termômetros de bulbo úmido na entrada e saída do ar de secagem. A velocidade do ar foi registrada através de um termo-anemômetro em diversas posições no secador.

Não foram realizadas curvas de temperatura e umidade, assim como não foram estudadas todas variáveis de secagem, estudadas no secador aquecido com coletores solares.

3.3. - Análises químicas

3.3.1. - Umidade

Determinada pelo método 24002, A.O.A.C., 11ª edição (4).

3.3.2. - Proteínas

Determinada pelo método micro Kjeldahl, 24010, A.O.A.C., 11ª edição (4).

3.3.3. - Cloretos

Determinado pelo método 18014, A.O.A.C., 11ª edição (4).

3.3.4. - Lipídios

Determinado pelo método de Bligh e Dyer (6).

3.3.5. - Peróxidos

Determinado pelo método de Weeler (28).

3.3.6. - Índice de Ácido tiobarbitúrico (TBA)

Determinado pelo método de Yu e Sinnhuber (52)

4. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. - Estudo da oxidação dos filês de corvina, salgados e secos

4.1.1. - Avaliação das modificações dos lipídios, pelo efeito combinado à salga e secagem num secador túnel convencional

A tabela nº 2 contém a composição química dos filês de corvina, desde a matéria-prima até o produto final.

Tabela nº 2 - Composição química dos filês de corvina salgada e após secagem em secador tipo túnel.

PROCESSAMENTO	UMIDADE %	PROTEÍNA %	LIPÍDIOS %	CLORETOS %
Peixe fresco	81,3	17,1	0,6	0,3
Peixe salgado	56,3	20,8	0,7	18,2
Peixe salgado e seco	46,1	27,8	1,3	22,8

Os dados da tabela nº 2 podem ser analisados sob dois pontos de vista:

- a) Em relação aos componentes que influenciam na preservação do produto, como o teor de cloreto de sódio e a água.
- b) Componentes que afetam a oxidação, como o teor de lipídios.

Os componentes que regulam a preservação, interrelacionam-se na expressão da atividade de água teórica, cujo resultado

após secagem foi de 0,84. Este valor foi suficientemente baixo, para garantir a preservação contra bactérias saprofíticas comuns e leveduras, não eliminando, no entanto, o risco do desenvolvimento de fungos e bactérias halofílicas.

É interessante notar que o valor médio de 18% de cloretos e 56% de umidade, após salga úmida foi um resultado muito frequente para a maioria dos experimentos de salga, independente das espécies que foram processadas por este método.*

O teor de gordura é bastante baixo nesta espécie, porém no produto salgado e seco, alcança um valor acima de 1%, havendo com isso possibilidade de oxidação com a estocagem.

A tabela nº 3 expressa os resultados dos testes de frescor, do ponto de vista da deterioração dos lipídios dos filés, antes e após salga. Observa-se que a simples salga promove um aumento nos compostos que reagem com o ácido tiobarbitúrico. Considerando-se que estes compostos são gerados pela degradação secundária dos peróxidos (39) e que estes não mudaram durante o processo de salga. Pode se supor que o aumento de TBA de 1,6 para 3,7, tenha se derivado por outras reações celulares não ligadas com a deterioração lipídica. Em produtos secos ou semi-secos, estocados por tempos maiores que um mês, estas reações são minimizadas, podendo-se atribuir aos lipídios qualquer acréscimo no índice de TBA.

* Informação pessoal de Emílio Contreras Guzman.

Tabela nº 3 - Grau de frescor dos filês frescos e salgados do ponto de vista da deterioração lipídica.

PROCESSAMENTO	mg/aldeído malônico/gr de amostra (TBA)	meq.de O ₂ Kg lípídio (PERÓXIDO)
Peixe fresco	1,6	0,0
Peixe salgado	3,7	0,0

A tabela nº 4 contém os resultados do estudo da evolução do índice de TBA, durante 100 dias de estocagem para os filês salgados e secos em secador túnel, tratados com antioxidantes comerciais, de acordo com as condições detalhadas na parte referente a métodos.

Tabela nº 4 - Evolução do índice de TBA (mg de aldeído malônico por gr de amostra), com o tempo de estocagem, em dias.

TRATAMENTO	1	8	16	24	40	60	100
Controle	6,0	6,1	8,3	9,7	8,3	5,5	5,5
BHT	4,0	5,4	5,1	5,1	4,8	3,3	2,8
BHA	4,6	4,4	5,1	4,1	4,1	2,9	4,1

Pelos dados da tabela acima, notamos que se destaca nitidamente o efeito benéfico dos antioxidantes na prevenção da rancidez dos lípidios. A secagem, já no primeiro dia, produziu um acréscimo no índice de TBA, principalmente na amostra con-

trole, na qual não foi efetuado nenhum tratamento.

As amostras tratadas com BHA e BHT, tiveram, em qualquer momento, índices de TBA menores que o controle.

Os resultados do estudo do índice de peróxido, durante 100 dias de estocagem, estão representados na tabela nº 5.

Tabela nº 5 - Evolução do índice de peróxido (meq. de O_2 /Kg de lipídio), com o tempo de estocagem em dias, para os filês de corvina salgado e seco, em secador túnel.

TRATAMENTO	1	8	16	24	40	60	100
Controle	0,0	16,2	18,8	18,3	20,9	17,4	5,1
BHT	0,0	14,2	16,9	17,2	-	5,0	4,5
BHA	0,0	0,0	0,0	0,0	12,3	3,3	3,8

Conforme podemos ver, tanto o controle, como as amostras submetidas ao tratamento com anti-oxidante não apresentaram formação de peróxido, após secagem. Provavelmente, a pequena quantidade de tocoferol presente no óleo de pescado (1), atuou também nas amostras controle, prevenindo contra a oxidação durante esta etapa. Porém, após 8 dias, foi evidenciado a oxidação, tanto nas amostras sem tratamento como as tratadas com BHT. A acumulação máxima de peróxido ocorreu entre os dias 24 e 40. O BHA foi mais eficiente na preservação da oxidação, estendendo-se o período de indução, após 24 dias, e ainda alcançando um valor máximo bem menor que os máximos para o controle e as amostras tratadas com BHT. Após 64 dias a proteção dos anti-oxidan-

tes foi notória. Este fato foi manifestado também pela aparência geral do produto tratado, não apresentando amarelecimento nem aromas associados com a rancidez.

Deve-se ressaltar, porém, que devido ao baixo teor de gordura, a deterioração, mesmo na amostra controle, é desprezível quando comparada com produtos comerciais da mesma espécie.

Os resultados deste experimento, realizado com o objetivo de selecionar um anti-oxidante, permitiram concluir que o BHA, nas condições de ensaio, surtiu um efeito levemente superior ao BHT. A vantagem do BHA poderá ser devida a sua parcial solubilidade em água, o que permite uma penetração melhor no músculo do pescado, alcançando os depósitos de gordura e as membranas celulares, ricas em lipídios polinsaturados. O BHT é insolúvel em água. Outra explicação poderia encontrar-se no fato do BHA ser um dos anti-oxidantes fenólicos mais resistentes ao calor (15).

4.1.2. - Avaliação das modificações dos lipídios de corvina salgada e seca, em secador aquecido com coletores solares

Este ensaio foi desenvolvido seguindo-se um esquema de controle similar ao anterior, usando-se, desta vez, um secador aquecido com coletores solares. Entretanto, uma outra variável foi introduzida, sendo que metade do produto salgado foi prensado, para que se tivesse condições semelhantes da indústria. Naturalmente que o regime de aquecimento na secagem não foi igual nos dois sistemas, pois na secagem com coletores solares, a temperatura interna dentro da câmara de secagem está sujeita a variações. No entanto, na secagem em túnel, a temperatura pode ser controlada em torno de 40°C.

Na tabela nº 6 pode ser analisada a composição química dos filês de corvina fresco, salgado prensado e não prensado, que serviram de matéria-prima para a secagem com coletores solares.

Tabela nº 6 - Composição química, dos filês de corvina, nas diferentes fases de processamento.

PROCESSAMENTO	UMIDADE %	PROTEÍNA %	LIPÍDIOS %	CLORETOS %
Fresco	79,8	17,8	0,7	0,3
Salgado	61,0	19,2	0,7	16,7
Salgado e prensado	59,9	22,0	0,7	14,9
Salgado e seco	45,4	27,8	1,9	21,1
Salgado prensado e seco	39,1	38,0	2,0	18,3

Analisando-se os dados acima, verifica-se que a prensagem permite obter um produto com um maior teor de proteína e uma menor quantidade de sal, resultando praticamente a mesma atividade de água (0,92), para ambos produtos, prensado e não prensado, após a salga. Estas vantagens associadas ao aumento da velocidade de secagem fazem recomendável a prensagem do pescado destinado a operação de secagem.

A tabela nº 7 expressa a variação dos índices de TBA nas amostras controle, prensadas e não prensadas, tratadas com BHA, após secagem com coletores solares.

Tabela nº 7 - Variação do Índice de TBA (mg de aldeído malônico por grama de músculo), com o tempo de estocagem em dias.

PROCESSAMENTO	1	30	60	90
Controle não prensado	5,5	10,1	4,4	6,5
Controle prensado	6,6	13,7	4,8	3,9
Não prensado com BHA	3,6	6,4	2,7	4,7
Prensado com BHA	2,6	5,4	2,8	4,2

Conforme podemos verificar, o Índice de TBA, de um modo geral, não apresenta grandes diferenças dos dados obtidos na secagem em túnel (tabela nº 4). Pode-se concluir que o sistema aquecido com coletores solares não aumenta a suscetibilidade de oxidação na corvina salgada, quando se trabalha a uma temperatura média de 37°C.

A comparação entre o pescado salgado prensado e não prensado parece demonstrar que a oxidação não é afetada pela operação de secagem, provavelmente por se tratar de um peixe magro, nos quais os lipídios são de natureza estrutural, não havendo rompimento dos depósitos graxos e espalhamento na superfície dos filês.

As amostras tratadas com BHA apresentam em média um menor Índice de TBA, confirmando o efeito protetor observado no experimento de secagem em túnel.

Os Índices de peróxido das diferentes amostras em estudo, estão representados na tabela nº 8. Estes dados demonstram que a peroxidação é maior nas amostras controle, não tratadas com BHA.

É notório também a pouca influência da prensagem no teor de peróxido, verificando-se ainda, que após 90 dias os peróxidos haviam se degradado completamente em todas as amostras, produzindo um leve aumento no índice de TBA neste período.

Tabela nº 8 - Variação do índice de peróxido (mg de O_2 /Kg de lipídio), com o tempo de estocagem em dias.

PROCESSAMENTO	1	30	60	90
Controle não prensado	11,3	16,0	12,9	1,7
Controle prensado	12,7	14,4	12,2	0,0
Não prensado com BHA	0,0	7,9	7,4	0,0
Prensado com BHA	0,0	8,6	9,1	0,0

4.2. - Estudo da secagem de corvina salgada no secador aquecido com coletores solares

A figura nº 11 apresenta as curvas de secagem das amostras prensadas e não prensadas. É evidente que a prensagem acelera a velocidade de secagem. Provavelmente a eliminação de líquido intracelular e material nitrogenado solúvel, modifique a estrutura muscular, e é possível que esta modificação seja o fator responsável pela aceleração na velocidade de secagem do pescado prensado.

Após 29 horas de secagem, o produto não prensado apresentou um teor de umidade de 45,4%, resultando para o prensado uma umidade de 39,1%, conforme podemos observar na tabela nº 6. Para conseguirmos um produto prensado com 45,4% de umidade necessitamos apenas de 13 horas de secagem.

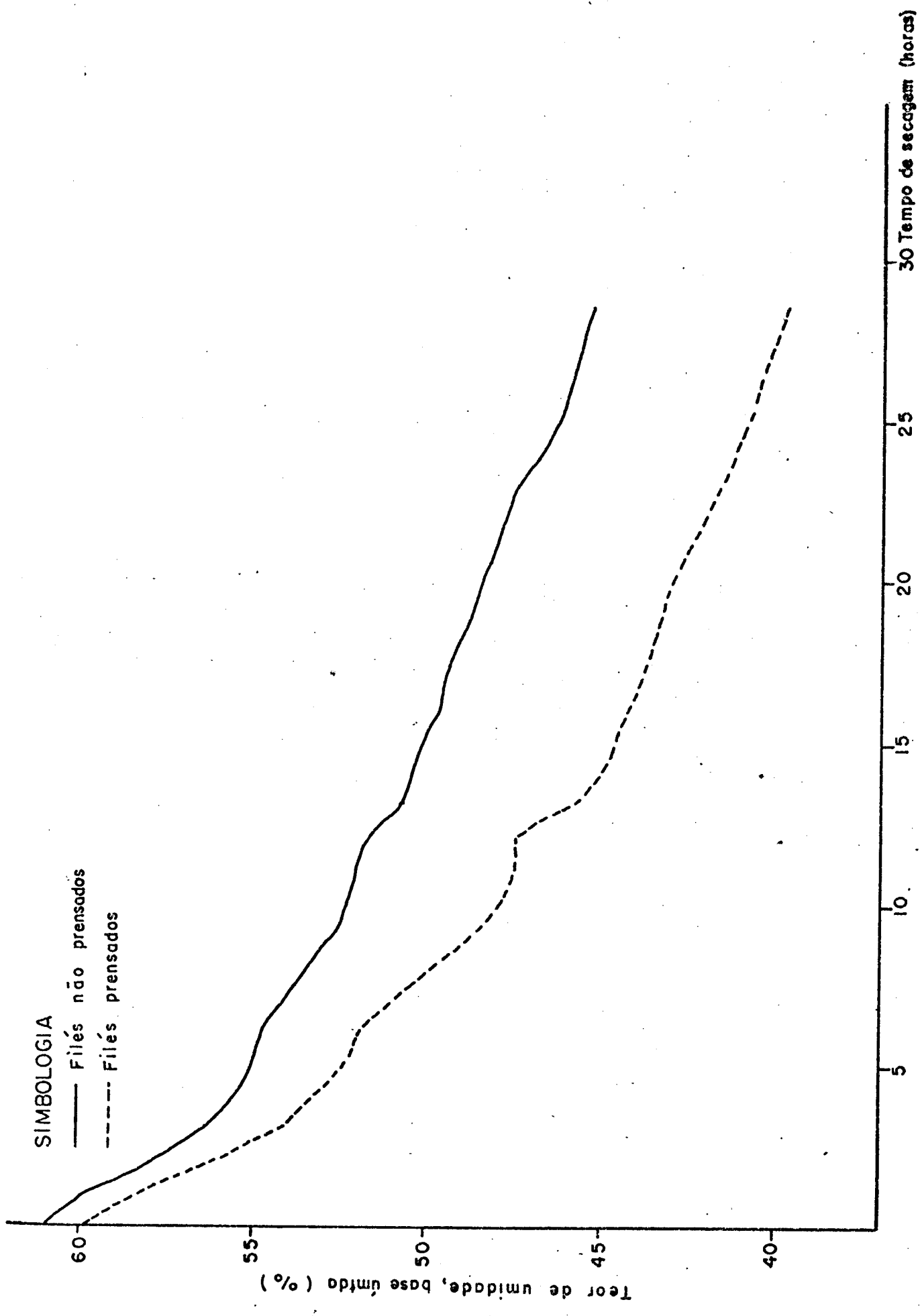


FIGURA N^o 11 CURVA DE SECAGEM SOLAR EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA FILÉS DE CORVINA SALGADO, PRENSADO E NÃO PRENSADO

Muito embora exista no secador um gradiente de temperatura e umidade, este fator também não é o responsável pela secagem mais rápida do pescado prensado, já que a diferença de temperatura entre as posições ocupadas no secador (4.^a e 5.^a prateleiras), para o produto prensado e não prensado foi em média de 1°C, não havendo diferença significativa no gradiente de temperatura e umidade para estas posições. Desta forma não foi razoável a representação da curva de temperatura para a 5.^a prateleira na figura nº 12, devido a coincidência de pontos da curva de temperatura correspondente ao ar que passa pela 4.^a prateleira contendo pescado prensado.

Estes resultados são de grande importância industrialmente, pois nas condições de secagem de nossas experiências, conseguiu-se um teor de umidade razoável para o peixe submetido a prensagem, em pouco mais de dois dias de trabalho.

4.3. - Estudo da secagem de corvina salgada industrialmente no secador aquecido com coletores solares

Os resultados expressos em 4.2. demonstraram que a secagem de pescado por nós processada é completamente satisfatória quando realizada em secador solar. No entanto, existia a dúvida se o produto salgado na indústria, na maioria das vezes de inferior qualidade, apresentaria um comportamento similar ao processo com matéria-prima salgada na planta piloto da FEAA. Por esta razão foi adquirido um lote de peixe salgado industrialmente, e seu comportamento, durante a secagem, foi estudado de acordo com o mesmo esquema usado em 4.2.

O produto final salgado e seco apresentou um teor de umidade de 39,9%, partindo de uma percentagem inicial de 52,2%.

A figura nº 13 apresenta as curvas de variação de umida-

SIMBOLOGIA

- o-o- Temperatura de entrada
- - - Temperatura de saída
- o..... Temperatura da 4ª prateleira

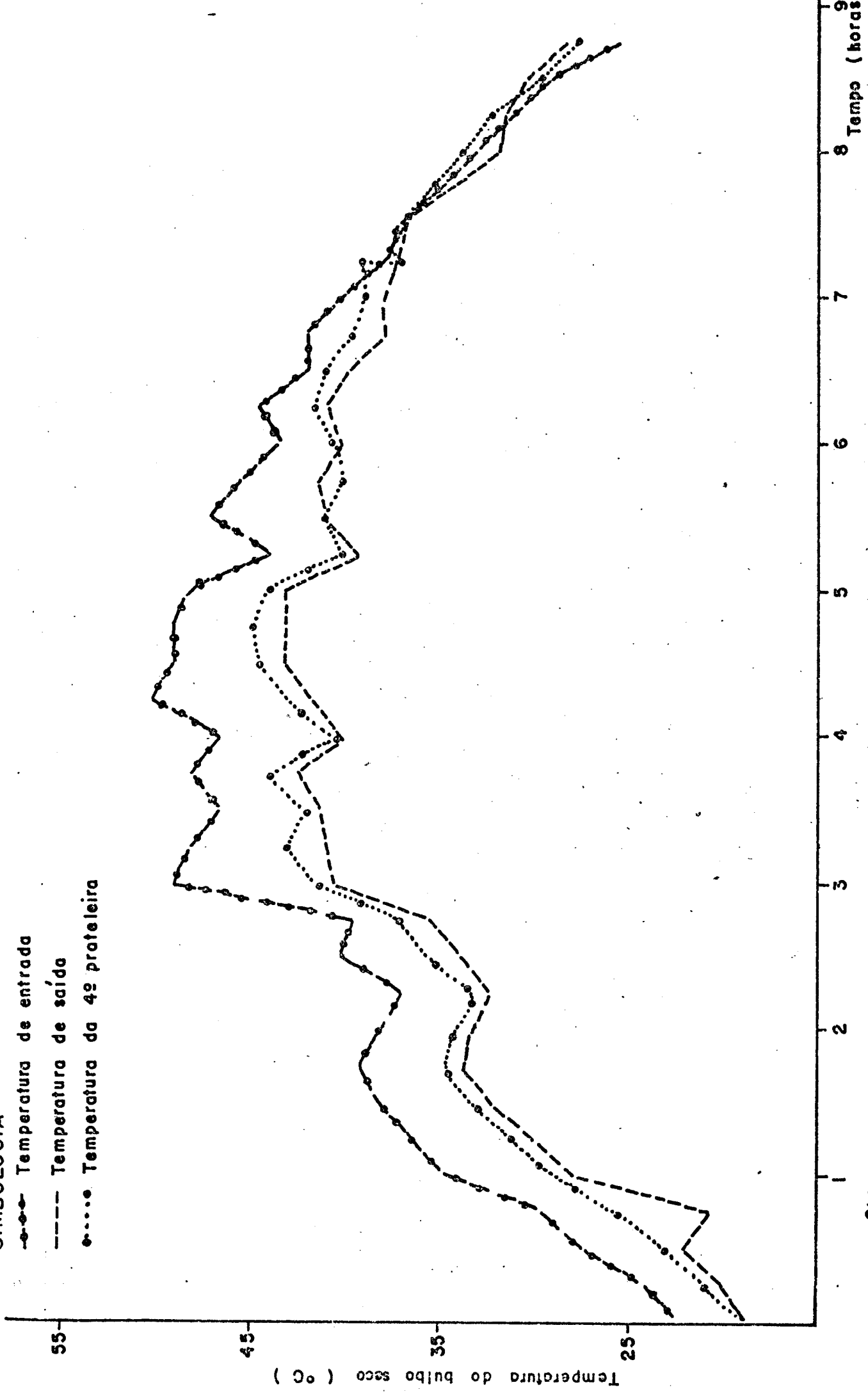


FIGURA Nº12 CURVAS DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM.
AR QUE PASSA ATRAVÉS DA PRATELEIRA COM FILÉS PRENSADOS

SIMBOLOGIA

- PRATELEIRA 1
- " 2
- " 3
- ⋯ " 4
- ++++ " 5
- - - " 6
- ⋯ " 7

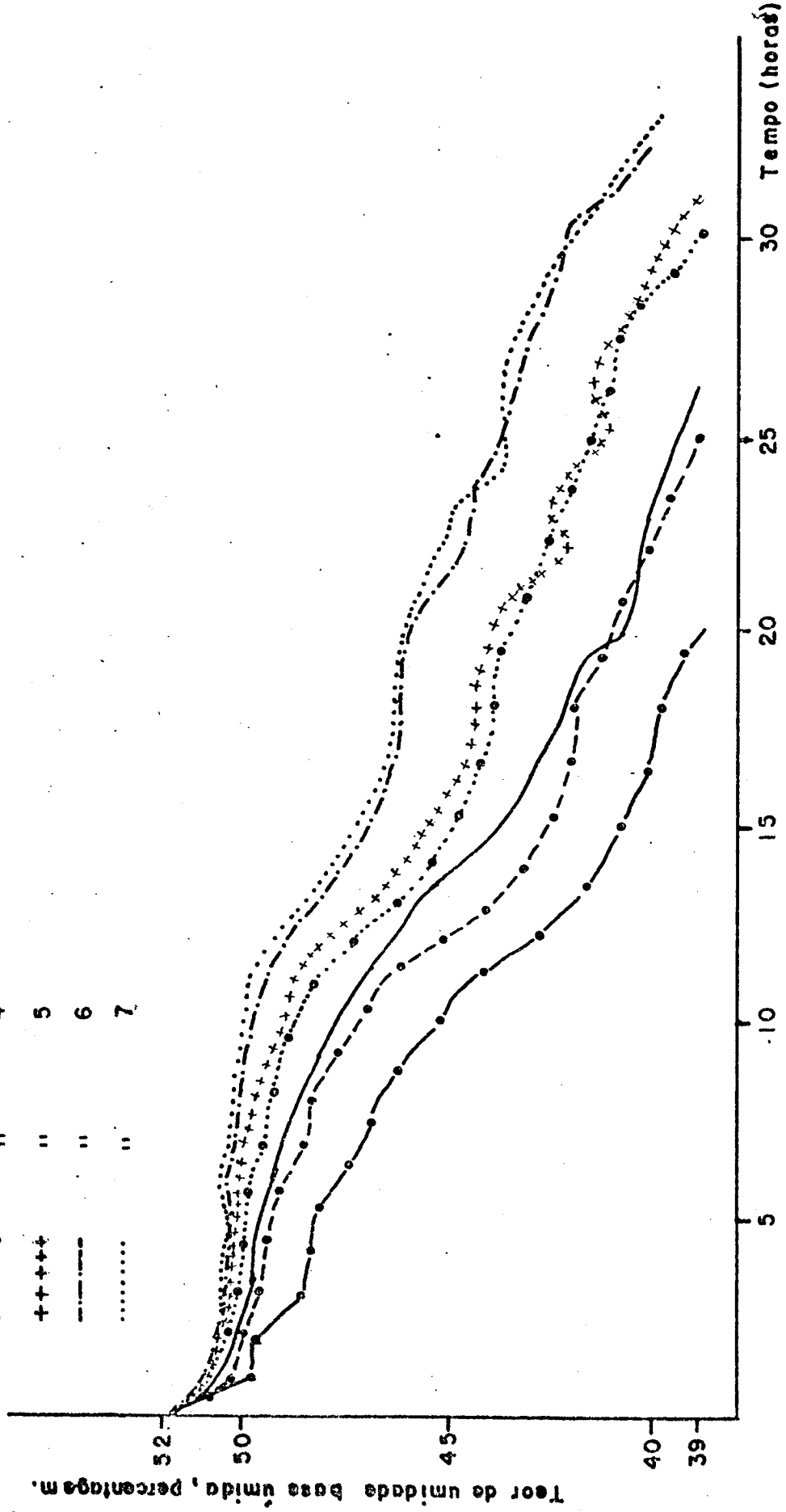


FIGURA Nº13 CURVAS DE SECAGEM SOLAR EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA CORVINA ESPALMADA SALGADA. INDÚSTRIALMENTE.

de com o tempo de secagem para as sete posições do secador. Analisando-se estas curvas, verificamos que a secagem demonstrou um comportamento normal, obedecendo um gradiente de temperatura e umidade do ar que passa através das prateleiras do secador.

Considerando-se as condições climatológicas reinantes durante o período do experimento, a temperatura média de secagem de 31°C para uma vazão de 15,1 m³/min-ton (tabela nº 9), levando-se em conta ainda, a forma do pescado aberto dorsalmente e espalmado, podemos dizer que o tempo de secagem foi relativamente rápido para uma secagem homogênea do produto, pois, para obtermos a umidade desejada na última prateleira, gastou-se 33 horas, tendo saído a primeira prateleira com 20 horas de secagem.

Podemos concluir, com estes resultados, que o pescado salgado industrialmente, apresenta bons resultados de secagem no secador aquecido com coletores solares.

Para o terceiro dia de secagem (figura nº 14), tem-se as curvas de temperatura de entrada e saída do ar de secagem e do ar que passa pela primeira e última prateleira. Foi escolhido justamente este dia por ter sido quando se registrou a máxima temperatura de entrada (53°C) e também por ter sido o término da secagem do produto, exposto na primeira prateleira. Podemos verificar que o comportamento do secador foi satisfatório, obtendo-se um gradiente de temperatura e umidade, diminuindo a temperatura à medida que o ar atinge a última prateleira.

A tabela nº 9 expressa as médias diárias de temperatura, a temperatura de entrada e saída do ar de secagem e as umidades relativas correspondentes.

SIMBOLOGIA

- o-o- Temperatura de entrada
- - - Temperatura de saída
- o- Temperatura da 1ª prateleira
- Temperatura da 7ª prateleira

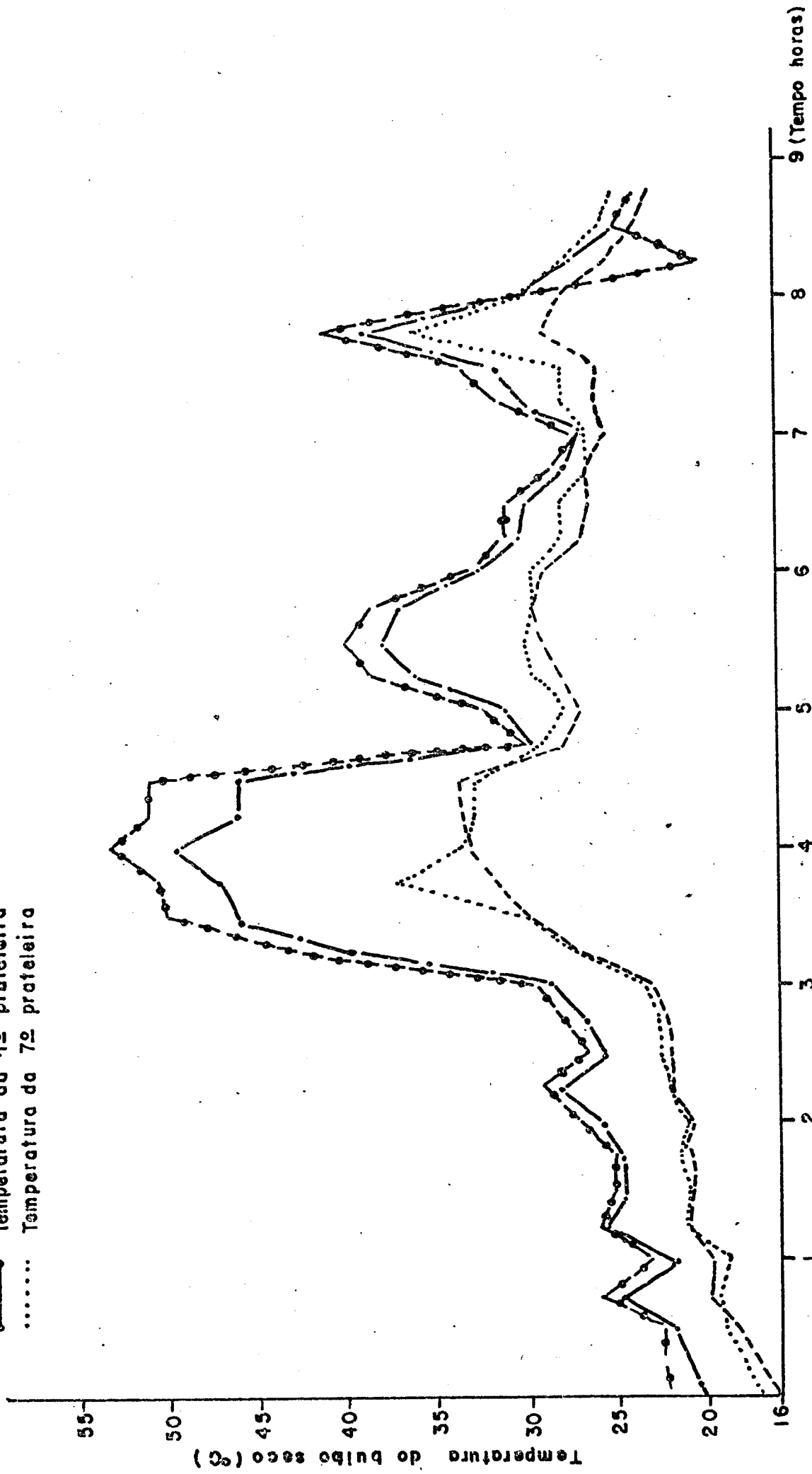


FIGURA Nº. 14 CURVAS DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SECAGEM.
CORVINA ESPALMADA SALGADA INDUSTRIALMENTE

Tabela nº 9 - Temperatura ambiente (TA), de entrada (TE e saída, (TS) do ar de secagem e umidades relativas correspondentes.

DIAS DE SECAGEM	TA (°C)	UR %	TE (°C)	UR %	TS (°C)	UR %
1	21,7	82,0	28,0	78,0	21,5	82,0
2	21,5	80,0	31,5	52,0	24,1	78,0
3	19,5	86,0	35,0	52,0	22,7	78,0
4	23,0	70,0	28,1	78,0	23,4	76,0
5	21,2	75,0	32,1	52,0	26,0	78,0

Analisando-se a tabela acima, podemos verificar que as condições do ar dentro do secador foram favoráveis, mesmo com as marcantes variações climatológicas existentes, durante o período de secagem.

A temperatura média de entrada no secador foi de 31°C para uma vazão de 15,1 m³/min-ton (tabela nº 10).

Os dias de secagem foram chuvosos, não se conseguindo desta forma uma intensidade solar constante.

No primeiro e segundo dia de secagem, o secador só foi ligado às 14 horas da tarde, ligando-se nos demais dias às 7,30 horas da manhã.

Em relação a umidade relativa de entrada para o primeiro e quarto dia de secagem observa-se ser bastante alta (78%), porém para o segundo, terceiro e quinto dia de secagem, obteve-se uma média de 52%, o que vem coincidir com os dados bibliográficos (41) que recomenda uma umidade relativa para a secagem de peixe sal-

gado de 45 a 55%.

4.4. - Estudo da secagem da corvina salgada industrialmente, no secador à eletricidade tipo túnel, em U.

A tabela nº 10 contém os resultados de temperatura média, vazão, densidade ocupada pela matéria-prima e o tempo de secagem para a primeira e última prateleiras, para os dois secadores em estudo.

Tabela nº 10 - Tempo de secagem para a primeira e última prateleiras, temperatura média, vazão e densidade ocupada para ambos sistemas de secagem.

VARIÁVEIS	SECADOR SOLAR	SECADOR TÚNEL
Tempo (hs) (primeira prateleira)	20,0	18,0
Tempo (hs) (última prateleira)	33,0	21,0
Temperatura média (°C)	31,0	40,0
Vazão (m ³ /min-ton)	15,1	31,5
Densidade (t/m ³)	0,20	0,25

Tomando como base a tabela nº 10, pode-se concluir que a secagem a uma temperatura de 40°C não se faz necessária, pois considerando-se que a secagem solar foi realizada a temperaturas baixas, com uma média de apenas 31°C e que o tempo de secagem para o pescado situado na entrada do secador foi praticamente o mesmo para ambos sistemas de secagem.

Concluiu-se que a secagem da corvina industrialmente salgada, deve ser realizada a temperaturas inferiores a 40°C, pois, provavelmente, essa temperatura um pouco alta, proporcione uma rápida desidratação superficial do pescado, causando um endurecimento na superfície muscular, impedindo a migração da umidade interna.

No sistema de secagem, pelo uso de coletores solares, devido ao fato do aquecimento ser descontínuo, há um tempo de migração da água do interior dos tecidos até a superfície. Esta circunstância representa uma vantagem em relação a um secador contínuo, pois estas variações de temperatura diárias permitem uma homogeneização da umidade do produto.

Baseando-nos nestes resultados, que temperaturas inferiores a 40°C são eficientes para secagem de corvina salgada, podemos concluir que, mesmo em condições adversas de umidade e de temperatura, seja possível a secagem de pescado salgado, com um sistema aquecido com coletores solares.

Os dados da tabela nº 11 expressam a qualidade da corvina salgada industrialmente, após operação de secagem em ambos sistemas em estudo, avaliada pelos índices de peróxido e de TBA.

Tabela nº 11 - Desenvolvimento dos índices de peróxidos e de TBA da corvina salgada, após secagem em secador solar e túnel.

PRODUTO	mg de aldeído malônico/gr. de amostra(TBA)	meq.de O ₂ /Kg de lipídio(PERÓXIDO)
Salgado	8,2	16,2
Seco (solar)	11,1	25,0
Seco (túnel)	13,0	37,1

Em relação a influência do sistema de secagem no desenvolvimento da oxidação, pelos dados acima, observa-se que a qualidade do produto seco em ambos sistemas de secagem não parece ter grande diferença no tocante ao desenvolvimento de peróxido e de TBA. Verifica-se apenas um leve aumento no produto operado no secador túnel.

Os resultados da tabela nº 11, expressam-nos ainda que o produto salgado na indústria, já de partida apresentou um alto índice de peróxido e de TBA, comparando-se com os índices iniciais da corvina processada na planta piloto da FEAA, que apresentou 1,4 mg de aldeído malônico, para um valor nulo de peróxido, embora o teor de lipídio para o pescado salgado industrialmente(1,4%) fosse um pouco mais elevado que o da matéria-prima por nós processada(0,7%). Deve-se aqui considerar, que o produto foi transportado de Rio Grande, e em São Paulo estocado a temperatura ambiente nos depósitos da Leal Santos S.A., por 30 dias, refletindo o que na realidade ocorre com o peixe salgado industrialmente. Estes dados demonstram a baixa qualidade do pescado salgado na indústria e a necessidade do uso de um agente protetor da oxidação, assim como a secagem do produto após a salga para uma maior vida útil do peixe salgado.

5. - CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que:

1.- O BHA é um eficiente antioxidante para pescado salgado e seco.

2.- A operação de secagem não acelera a oxidação quando a matéria-prima é tratada com antioxidante.

3.- A prensagem acelera a velocidade de secagem.

4.- A prensagem não interfere no grau de oxidação da corvina salgada e seca.

5.- No experimento de secagem com coletores solares, o pescado salgado pela indústria comportou-se de maneira semelhante ao pescado processado na planta piloto da FEAA, demonstrando a validade deste processo com a matéria-prima industrial.

6.- O tempo de secagem de peixes salgados em sistema solar é comparável com os outros sistemas de secagem artificial.

7.- O sistema de aquecimento com coletores solares não demonstrou aumentar a suscetibilidade de oxidação da corvina salgada, em comparação com a secagem convencional em túnel.

8.- Nas condições médias de umidade relativa (80%) e temperatura (25°C) ambientais de Campinas, a secagem da corvina salgada pode ser realizada em temperaturas inferiores a 40°C, e vazão de ar aproximadamente 10 m³/min-ton.

9.- É necessário o tratamento com antioxidante para o pescado processado na indústria.

6. - BIBLIOGRAFIA

1. - ACKMAN, R.G. & CORMIER, M.G. Alpha tocoferol in some Atlantic fish and shellfish. J.Fish. Res. Bd. 24: 357, 1967.
2. - ANDERSON, K. & DAMIELSON, E. Storage changes in frozen fish. A comparison of objective tests. Food Technol. 15:55, 1961.
3. - ANDERSON, M.L. & MENDELSON, J.M. A rapid salt curing technique. J. Food. Sci. 37: 627, 1972.
4. - A.O.A.C. "Official Methods of Analysis. 11^a Ed. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D.C. 1975.
5. - BERNHEIM, F.; BERNHEIM, M.L.C. & WILBOR, K.M. The reaction between thiobarbituric acid and the oxidation products of certain lipids. J. Biol. Chem. 21: 174, 1947.
6. - BLIGH, E.G. & DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. J. Biochem. Physiol. 37: 911, 1959.
7. - BOTELHO, A.T. Preparação e salga do pirarucu. SPVEA, Belém, Pará, 1956.
8. - BOTELHO, A.T. Pescado seco e salgado, nº 1. Boletim da Pesca. Lisboa, Portugal, 1965.
9. - BOTELHO, A.T. & NORT, E. Pescado salgado no Brasil. POP/FAO. "Série Documentos Técnicos" nº6, 1974.

10. - BURGESS, G. & CUTTING, C.L. El pescado y las industrias derivadas de la pesca. Torrey Res. Station Ed. Acribia, Zaragoza, España, 1971.
11. - CARRETERO, J.F. Introducción al estudio de las propiedades de sorción de humedad de los alimentos semisecos: bacalao salado y seco. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Córdoba, España. Separatum de Archivos de Zootecnia. 22:241, 1973.
12. - CASTELL, C.H.; MACLEAN, J. & MOORE, B. Rancidity in lean fish muscle. IV - Effect of sodium chloride and other salts. J.Fish. Res. Bd. 22:929, 1965.
13. - CASTELL, C.H. & BISHOP, D.M. Effect of hematin compounds on the development of rancidity in muscle of cod, flounder, scallops and lobster. J.Fish. Res. Bd. 26: 2299, 1969.
14. - CHANG, I. & WATTS, B.M. Some effects of salt and moisture on rancidity in fats. J. Food Res. 15:313, 1960.
15. - CHIPAULT, J.R. Antioxidants for use. In: LUNDBERG, W.O. Ed. Autooxidation and Antioxidants. Intersci. Pub. New York. Vol. II, 1966.
16. - DEL VALLE, F.R. & NICKERSON, J.T.R. Studies on salting and drying fish. 1- Equilibrium considerations in salting. J. Food Sci. 32: 173, 1967a.

17. - DEL VALLE, F.R. & NICKERSON, J.T.R. Studies on salting and drying fish. 2- Dynamic aspects of the salting of fish. J.Food Sci.32: 218, 1967b.
18. - DEL VALLE, F.R. & NICKERSON, J.T.R. A quick salting process for fish. 1- Evolution of the process. Food Technol. 22: 1036, 1968a.
19. - DEL VALLE, F.R. & NICKERSON, J.T.R. Salting and drying fish. 3- Diffusion of water. J.Food Sci. 33:499, 1968b.
20. - DEL VALLE, F.R. & GONZALES INIGO, J.L. A quick salting process for fish. 2- Behavior of different species of fish with respect to the process. Food Technol.22:85, 1968.
21. - DEL VALLE, F.R. Um método novo para la conservacion rápida y barata del pescado. Technol. Alimen. 22:1135, 1972.
22. - DEL VALLE, F.R.; PADILHA, M.; RUZ, A. & RODRIGUES,R. Pilot plant production of large scale acceptance trials with quick salted fish cakes. J. Food. Sci. 38:246, 1973.
23. - DUGAN, Jr. L. Satability and randidity. J.Amer.Oil Chemist's Soc. Ag. Food Chem. 32:605, 1955.
24. - FURUYA, M. Secagem experimental do peixe salgado. A ciência e indústria da pesca. Nº2, Rio de Janeiro, 1958.

25. - HILLS, G.L. & CONOCHIE, J. The oxidant effect of commercial salt in fats and oils. J. Council of Sci. Ind. 18:355, 1946.
26. - KAPLOW, M. Commercial development of intermediate moisture foods. Food Technol. 24:889, 1970.
27. - KARMAS, E. & CHEN, C.C. Relationship between water activity and water binding in high and intermediate moisture foods. J. Food Sci. 40:800, 1975
28. - KLARE, M.S. Fatty Acids. Their Chemistry proprieties production an uses. Intersci. Pub. New York. Vol. L, 1960.
29. - LABUZA, T.P.; SILVER, M.; HEIDELBAUGH, N.D. & KAREL, M. Metal catalized oxidation in the presence of water in foods. J.A.O.C.S. 48:527, 1971a.
30. - LABUZA, T.P.; SILVER, M.; HEIDELBAUGH, N.D. & KAREL, M. Oxidation at intermediate moisture contents. J.A.O.C.S. 48:86, 1971b.
31. - LABUZA, T.P. Kinetics of lipid oxidation in foods. Food Technol. 2:355, 1971.
32. - LABUZA, T.P.; MCNALLY, L.; GALLAGHES, D.; HAWKES, J.D. & HURTADO, F. Stability of intermediate moisture foods. 1- Lipid oxidation. J. Food Sci. 37:154, 1972.

33. - LABUZA, T.P. & CHOU, H.E. Decrease of linoleate oxidation rate due to water at intermediate water activity. J. Food Sci. 39:112, 1974.
34. - LABUZA, T.P. & CHOU, H.E. Antioxidant effectiveness in intermediate moisture content model systems. J. Food Sci. 39: 479, 1974.
35. - LEA, C.H. Recent developments in the study of oxidative deterioration of lipids. Chemistry and Industry. 1953.
36. - MORALES, F.M. & MACHADO, J.C. Importação brasileira de pescado, crustáceos, moluscos e outros produtos de origem marinha. PDP/FAO " Série Documentos Ocasionais" nº 13, 1975.
37. - MORALES, F.M.; MACHADO, J.C.; NUNES, J.C.M.; AMADO, A.L.; SOUZA, R.S. & LEITE, L.N. Avaliação da indústria pesqueira do Rio Grande do Sul. Capacidade, Produção e Mercado. PDP/FAO "Série Documentos Ocasionais" nº 15, 1976.
38. - NAVARRO, G.L. El salado de la carne del pescado. Un metodo sencillo y economico para su preservacion. Secretaria de industria y comercio, direccion general de pesca, Mexico, 1959.
39. - OLCOTT, H.S. Antioxidants. IN:Fish Oil, Ed.STANSBY, M.E. The AVI Pub. Co., 1967.
40. - ROA, G. & MACEDO, I.C. Secagem de grãos em silos, com energia solar. Trabalho preliminar, 1975.

41. - SANCHES, J. & LAM, R. Tecnologia del salado y secado artificial de la merluza (Merluccius gayi peruanus). Instituto del Mar del Peru. Informe nº 43, 1973.
42. - STANSBY, M.E. & BROWN, W. D. Review of progress on oxidative deterioration of fish and fishery products. Comm. Fish Rev. 20:24, 1958.
43. - STUCKEY, B.N. Antioxidant. In: SCHULTZ, H.W.; DAY, E.A. & SINNHUBER, R.O. Lipids and their oxidation. Westport, Connecticut. The AVI Pub. Co., 1962.
44. - STUCKEY, B.N. Antioxidants as food stabilizers. In: Handbook of Additives. Chemical Rubber. Co. Cleveland, Ohio, 1968.
45. - SWEET, C.W. Activity of antioxidants in fresh fish. J. Food Sci. 38:1260, 1973.
46. - SINNHUBER, R.O.; YU, T.C. & CHANG, J.C. Characterization of the red pigment formed in the 2-thiobarbituric acid. Determination of deteriorative rancidity. Depar. Food Sci. Technol. Oregon State University. 23:623, 1958.
47. - TAPPEL, A. L. Linoleate oxidation catalysts occurring in animals tissues. Food Res. Bd. 18:104, 1953.
48. - TYHIO, K.; LABUZA, T.P & KAREL, M. Effects of humidification on catalysts and antioxidants in model system. J.A.O.C.S. 46:577, 1969.

49. - VOSKRESENSKY, N.A. Salting of herring. In:
BORGSTROM G.; Ed. Fish as Food. New York,
Academic Press. Vol. III, 1965.
50. - WIRTS, H.C.; GARCIA, C.; LEPRAT, E.; NACHMAN, M.;
NEUSCHUL, F. & RIVERO, J. Secado de pescado
salado. Faculdade de Ingenieria Universidad
de la Republica Montevideo. 2^a parte, 1975.
51. - YESAKI, M. & BAGER, K.J. Histōrico da evoluçāo da
pesca industrial em Rio Grande. PDP/FAO.
"Sērie Documentos Tēcnicos" n^o 11, 1975.
52. - YU, T.C. & SINNHUBER, R.O. -2-thiobarbituric acid
method for the measurement of rancidity in
fishery products. Food Technol. 11:104, 1957.
53. - YU, T.C.; LANDERS, M.K. & SINNHUBER, R.O. Storage
life extension of refrozen silver salmon
steaks. Food Technol. 23:1062, 1969.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Gonzalo Roa e Emilio Contreros Guzman pela dedicação e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

À Direção da Faculdade de Engenharia de Alimento e Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.

Ao Grupo Energia Solar.

Aos funcionários da Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimento e Agrícola .

As técnicas do Laboratório de Tecnologia.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.