

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

SECAGEM DE MANTA DE LULA (*Loligo brasiliensis*)

Maurício Broxado de França Teixeira

Engenheiro químico

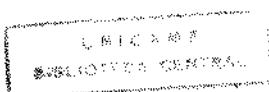
Este exemplar corresponde a versão final da Tese depositada por Maurício Broxado de França Teixeira e aprovada pela Comissão Julgadora em 27.03.95.

Orientador: Prof. Dr. Satoshi Tobinaga

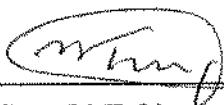


Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos

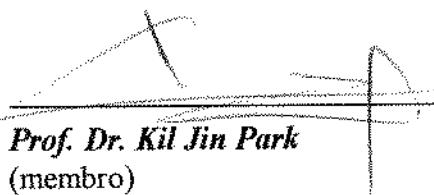
Campinas - SP
1995



BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
(orientador)



Prof. Dr. Kil Jin Park
(membro)



Profa. Dra. Florência Cecília Menegalli
(membro)



Prof. Dr. Fernando Antônio Cabral
(suplente)

Campinas, 27 de março de 1995

Obstáculos são entidades abstratas.

**Existem apenas diante da incerteza,
do medo e da ausência de fé.**

**Despreze-os, construindo caminhos
com a sua criatividade e amor.**

Aos meus pais, pelo amor e dedicação.

Ao meu irmão Edson, pela amizade.

À *minha* Mayard, pelo seu amor e alegria.

Aos meus amigos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
NOMENCLATURA.....	vi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Aspectos tecnológicos sobre processamento de lula.....	4
2.1.1 Classificação de matéria-prima e produto.....	4
2.1.2 Captura e frigorificação embarcada.....	6
2.1.3 Congelamento e descongelamento das mantas.....	7
2.1.4 Operações de evisceração, despelagem e limpeza.....	9
2.1.5 Tecnologia de defumação de lula.....	9
2.1.6 Tecnologia de secagem de lula.....	10
2.1.7 Composição química de lula fresca e seca.....	12
2.1.8 Vida de prateleira de lula seca.....	13
2.2 Defumação.....	14
2.2.1 Fundamentos e mecanismos.....	14
2.2.2 Defumação com fumaça líquida.....	15
2.3 Secagem.....	16
2.3.1 Fundamentos e mecanismos.....	16
2.3.1.1 Período de taxa constante.....	19
2.3.1.2 Período de taxa decrescente.....	20
2.3.2 Fatores que influenciam o movimento de água.....	24
2.3.3 Isotermas de equilíbrio.....	24
2.3.4 Propriedades físicas.....	27

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Matéria-prima.....	29
3.2 Equipamento.....	29
3.2.1 Câmara tubular de secagem.....	31
3.2.2 Secagem de ar.....	32
3.2.3 Sistema de ventilação.....	32
3.2.4 Sistemas de medida.....	32
3.3 Metodologia.....	34
3.3.1 Processamento de lulas.....	34
3.3.2 Salga.....	36
3.3.3 Defumação líquida.....	37
3.3.4 Secagem.....	37
3.4 Tratamento matemático.....	38
3.4.1 Cinética de secagem.....	38
3.4.2 Período de taxa constante.....	38
3.4.3 Período de taxa decrescente com difusividade constante.....	38
3.4.4 Período de taxa decrescente com difusividade dependente da umidade.....	40
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	45
4.1 Descongelamento.....	45
4.2 Salga e defumação.....	45
4.3 Secagem.....	45
4.3.1 Curvas de secagem.....	45
4.3.2 Período de taxa constante.....	46
4.3.3 Período de taxa decrescente.....	46
4.4 Propriedades psicrométricas do ar durante a secagem.....	47
4.5 Anisotropia do material.....	48
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO	56
5.1 Descongelamento, salga e defumação.....	56

5.2 Secagem.....	56
5.3 Propriedades psicrométricas do ar durante a secagem.....	59
5.4 Anisotropia do material.....	59
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	60
CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
APÊNDICE A - Cálculo dos seis primeiros autovalores que satisfazem à equação 3.3 : $J_1(\lambda_n a) Y_0(\lambda_n b) - Y_1(\lambda_n a) J_0(\lambda_n b) = 0$	68
APÊNDICE B - Algoritmo do programa para o ajuste dos parâmetros k_2 e D_{ef_c} pelo método Simplex sequencial modificado	74
ANEXO 1 - Normas recomendadas para avaliação da qualidade das lulas fresca, congelada e seca.....	77
ANEXO 2 - Métodos físicos e químicos aplicados na avaliação da qualidade de lulas fresca, congelada e seca.....	80

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. SATOSHI TOBINAGA, por ter dedicado uma orientação com absoluta certeza, confiança e criatividade. Ao amigo SATOSHI, pelos momentos felizes e descontraídos que a vida nos proporcionou. Ao tenista madrugador, pelos nossos jogos cheios de bom-humor.

Ao Sr. JORGE SCHINDLER da ADICON Ind. e Com. de Aditivos Ltda., pela doação do extrato vegetal para defumação líquida, bem como pelas informações técnicas sobre a sua utilização.

Ao pesquisador do ITAL Engº de alimentos CLESO DE MORAES, pelas preciosas dicas tecnológicas sobre processamento de pescados, tão importantes que merecem o título de co-orientação.

Ao corpo técnico do Setor de Pescados do ITAL (Guarujá-SP), pela utilização das instalações da planta piloto para processamento de pescados.

Ao motorista da UNICAMP Sr. REGINALDO DE PAULA, cuja paciência foi atributo necessário durante a compra do lote de lula em São Sebastião-SP.

Ao funcionário da FEAGRI-UNICAMP Sr. DAGOBERTO FAVORETTO, pelo importante auxílio prestado durante a montagem do secador.

À funcionária da FEA-UNICAMP ÂNGELA GRANDIM, pelo importante apoio durante as corridas experimentais.

Ao funcionário da FEA-UNICAMP EDSON LUIS DAVID, pelo apoio prestado na área de instrumentação. Parabéns pelo profissionalismo !

Ao funcionário da FEA-UNICAMP DOUGLAS PAULO MARANGONI, pelo trabalho de marcenaria necessário à construção do secador.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento-CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À MAYARD, pelo incentivo diário.

TEIXEIRA, MAURÍCIO BROXADO F. Secagem de manta de lula (*Loligo brasiliensis*). Campinas: Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1995. 81 p. (Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos).

RESUMO

Foi estudada a secagem de manta de lula (*Loligo brasiliensis*), previamente salgada e defumada a líquido em extrato vegetal de noqueira. Utilizou-se um secador tubular em ciclo fechado e em pressão atmosférica com um leito fixo de sílica-gel instalado em série. Estudou-se o fenômeno de transferência de massa durante a secagem através do modelo de difusão de Fick, considerando duas diferentes hipóteses: (i) **difusividade efetiva como uma função exponencial da umidade**, implicando em uma solução numérica através do método explícito de diferenças finitas e (ii) **difusividade efetiva constante**, permitindo uma solução analítica. As curvas de secagem calculadas pelas equações resultantes destas duas soluções foram comparadas com os dados experimentais. A modelagem foi aplicada a uma geometria cilíndrico-oca (manta sem corte abdominal), com a superfície interna isolada do ambiente de secagem através de um filme plástico, moldado no formato de um tubo e introduzido na cavidade da manta (condição de contorno com parede impermeável). A secagem foi realizada com temperatura de bulbo seco no interior do secador de $34,3 \pm 1,0$ °C e temperatura de bulbo úmido de $15,7 \pm 1,7$ °C (umidade relativa de $9,1 \pm 3,9$ %). O ar soprado sobre a amostra apresentou velocidade de 1,05 m/s, sendo recirculado e desumidificado no leito de sílica-gel.

palavras-chave: secagem; difusão; propriedades físicas; defumação líquida; processamento de lula.

TEIXEIRA, MAURÍCIO BROXADO F. Drying of squid mantle (*Loligo brasiliensis*).
Campinas: Food Engineering Department, Faculty of Food Engineering, 1995. 81 p.
(Master Thesis in Food Engineering).

ABSTRACT

This work studied the drying of squid mantle (*Loligo brasiliensis*), previously salted and smoked by liquid smoking (hickory extract), using a tubular dryer in closed cycle with a silica-gel fixed bed in series. The mass transfer phenomenon during drying was studied, based on the Fick's law. Two hypothesis were tested. In the first one, the effective diffusivity was taken as an exponential function of moisture, solved by the finite difference explicit method. The second hypothesis tested in this work supposed the effective diffusivity to be constant, which enabled an analytical solution to the problem. The drying curves calculated with the resulting equations of these two different solving procedures were compared with experimental data. The model was applied to a hollow cylinder geometry (round squid mantle), with its internal surface isolated from the drying environment by a plastic film. The latter was given a tubular form and introduced inside the mantle cavity (impervious wall boundary condition). The drying was carried out with a dry bulb temperature of $34,3 \pm 1,0$ °C inside the dryer and a wet bulb temperature of $15,7 \pm 1,7$ °C (relative humidity of $9,1 \pm 3,9$ %). The air blown over the mantle had an average speed of 1,05 m/s, being recycled and dehumidified in the silica-gel bed.

key-words: drying; diffusion; physical properties; liquid smoking; squid processing.

LISTA DE TABELAS

2.1 - Principais espécies de lulas encontradas no oceano Atlântico.....	04
2.2 - Classificação de lula da espécie <i>Loligo spp.</i>	05
2.3 - Nomenclatura e características dos produtos de lula seca	06
2.4 - Variação do índice de BVT em mantas de lulas congeladas a -18 e -30°C.....	08
2.5 - Variação da qualidade de lula após descongelamento por diferentes métodos	08
2.6 - Composição química aproximada de lulas fresca e seca	12
2.7 - Vida de prateleira de lula seca submetida a diferentes tipos de embalagens e condições de estocagem.....	13
2.8 - Valores das constantes da equação 2.1	19
2.9 - Substituições utilizadas na resolução da equação 2.9	23
3.1 - Substituições utilizadas na transformação da equação 2.4	41
4.1 - Valor médio da redução percentual de massa após o descongelamento	48
4.2 - Teor de NaCl e umidade nas amostras salgadas, defumadas e secas para diferentes tempos de salga	48
4.3 - Valor médio do aumento de massa após a salga	49
4.4 - Valores das umidades inicial e de equilíbrio da manta de lula salgada e defumada	49
4.5 - Valores dos parâmetros envolvidos no ajuste exponencial da equação 3.5	49
4.6 - Valores médios dos raios interno e externo nas fases inicial e final do ciclo de secagem	49
4.7 - Valor da difusividade efetiva calculada a partir do ajuste exponencial da equação 3.5	50
4.8 - Valores dos parâmetros k_2 e D_{ef} do modelo difusivo que considera D_{ef} dependente da umidade	50
4.9 - Redução nas dimensões da manta de lula durante o processo de secagem ($X_f/X_0=0,054$)	50
4.10 - Redução média da área externa da manta após a secagem	50
A.1 - Primeiro autovalor (λ_1) para várias combinações entre a e b	72
A.2 - Autovalores de ordem 2 a 6 para várias combinações entre a e b	73
I.a - Guia para avaliação da qualidade de lula fresca ou congelada baseada em inspeção visual	77
I.b - Normas para a padronização da qualidade de lula seca	78
I.c - Padrões para análise sensorial aplicados à lula fresca ou congelada	79
I.d - Padrões para avaliação da qualidade da lula fresca ou congelada baseados em testes químicos.....	79

LISTA DE FIGURAS

2.1 - Fotografia de um indivíduo da espécie <i>Loligo brasiliensis</i> do tipo "0"	05
2.2 - Diagrama representativo do modelo físico de secagem	17
2.3 - Formas de ocorrência de água livre no interior de uma matriz sólida	18
2.4 - Ocorrência de crescimento microbiano em músculos de peixes em diferentes faixas de atividade de água	19
2.5 - Desenho esquemático de um cilindro oco circular com as respectivas coordenadas	21
3.1 - Desenho esquemático do secador tubular de leito fixo	30
3.2 - Detalhes do dinamômetro e do leito de sílica-gel	31
3.3 - Desenho esquemático do dinamômetro	33
3.4 - Fluxograma do processo de fabricação de lula defumada e seca	35
3.5 - Manta de lula antes dos processos de salga e defumação	36
3.6 - Discretização radial da manta de lula tubular em cinco intervalos	43
4.1 - Umidade adimensional em função do tempo para a secagem de manta de lula salgada e defumada com geometria cilíndrico-oca	51
4.2 - Umidade adimensional em função do tempo (corrida 2)	51
4.3 - Taxa de secagem de manta de lula salgada e defumada	52
4.4 - Umidade adimensional em função do tempo para a secagem de manta de lula salgada e defumada	52
4.5 - Umidade adimensional (logarítmica) em função do tempo para a secagem de manta de lula salgada e defumada	53
4.6 - Valores do coeficiente ψ em função do raio externo mantendo $a=1,97$ cm	53
4.7 - Ajuste da equação resultante da solução analítica com $D_{ef}=cte$ aos dados experimentais de secagem	54
4.8 - Ajuste da equação resultante da solução numérica com $D_{ef}=f(X)$ aos dados experimentais de secagem	54
4.9 - Ajuste das equações 3.5 e 3.23 aos dados experimentais de secagem	55
4.10 - Temperaturas de bulbo seco e úmido durante o processo de secagem	55
5.1 - Comportamento exponencial da difusividade efetiva em função da umidade	58
A.1 - Algoritmo do programa para o cálculo do primeiro autovalor que satisfaz à equação 3.3	70
B.1 - Algoritmo do programa para ajuste dos parâmetros K_2 e D_{ef_e} pelo método Simplex sequencial modificado	74

NOMENCLATURA

- a - raio interno da amostra, m
- a_w - atividade de água, adimensional
- b - raio externo da amostra, m
- B - constante definida na tabela 2.9 (eq. 5), adimensional
- C_{BET} - constante de BET definida pela equação 2.17
- C_{GAB} - constante de GAB definida na equação 2.18
- D - difusividade adimensional definida na tabela 3.1 (eq. 3)
- D_{ef} - difusividade efetiva de umidade, m^2/s
- D_{ef}^+ - difusividade efetiva definida na tabela 3.1 (eq. 2), m^2/s
- E - erro padrão dos resíduos, adimensional
- E_a - energia de ativação, J/mol
- $f(r)$ - função distribuição inicial de umidade na amostra, kg água/kg sól. seco
- F_o - número de Fourier (tempo adimensional) definido na tabela 3.1 (eq. 4)
- F_o^+ - número de Fourier (tempo adimensional) definido na tabela 2.9 (eq. 4)
- h - coeficiente de transferência de calor, $w/(m^2 \text{ } ^\circ C)$
- H - calor de vaporização, J/mol
- J_o - função de Bessel de primeira espécie e ordem zero
- J_1 - função de Bessel de primeira espécie e ordem um
- k_c - coeficiente de transferência de massa, $mol/(m^2 \text{ } s)$
- k_1 - constante definida nas tabelas 3.1 (eq. 5) e 2.9 (eq. 6), g/g
- k_2 - constante definida nas tabelas 3.1 (eq. 5) e 2.9 (eq. 6), g/g
- K - condutividade térmica, $w/(m \text{ } ^\circ C)$
- K_{GAB} - constante da equação 2.18
- L - comprimento, m
- m - número de termos utilizado nos somatórios das equações A.1 a A.4
- n - constante da equação 2.1, adimensional
- N - número de intervalos
- N_c - taxa de secagem constante, kg água/(kg sól. seco \times s)
- p - número de pontos experimentais utilizados na equação 3.24
- Q_s - calor de sorção, J/mol
- r - coordenada radial do sistema de coordenadas cilíndricas e de coordenadas esféricas, m
- R - raio adimensional definido na tabela 3.1 (eq. 6)
- R - constante universal dos gases, J/(mol K)
- R^+ - raio adimensional definido na tabela 2.9 (eq. 7)

s_b	-	coeficiente de encolhimento volumétrico, adimensional
S	-	transformada de Kirchhoff
t	-	tempo, s
T	-	temperatura, K
U	-	combinação linear das funções J_0 , J_1 , Y_0 e Y_1 , conforme equação 3.2
U_0	-	combinação linear das funções J_0 e Y_0 , conforme equação 2.6
v_{ar}	-	velocidade do ar, m/s
V	-	volume, m^3
x	-	variável auxiliar utilizada na figura A.1
X	-	umidade da amostra em base seca, kg água/kg sólido seco
\bar{X}	-	umidade média em base seca, kg água/kg sólido seco
X^*	-	umidade adimensional definida nas tabelas 3.1 (eq. 1) e 2.9 (eq. 1)
y	-	variável auxiliar utilizada na figura B.1
Y_0	-	função de Bessel de segunda espécie e ordem zero
Y_1	-	função de Bessel de segunda espécie e ordem um
z	-	coordenada axial do sistema de coordenadas cilíndricas, m

Letras Gregas

α	-	constante da equação 2.21, adimensional
β	-	constante definida na tabela 2.9 (eq. 5), s^{-1}
δ	-	constante da equação 2.21, adimensional
ϕ	-	constante da equação 2.21, adimensional
γ	-	constante da equação 2.21, adimensional
λ	-	autovalor, m^{-1}
θ	-	coordenada angular do sistema de coordenadas cilíndricas, rad
ρ	-	massa específica da amostra, kg/m^3
ω	-	parâmetro da equação 3.5
ψ	-	parâmetro da equação 3.5

Sub-índices

a	-	aparente
b	-	amostra
bs	-	bulbo seco
bu	-	bulbo úmido
c	-	crítica
calc	-	calculada

e	-	equilibrio
exp	-	experimental
m	-	monocamada
n	-	índice utilizado no operador soma
o	-	inicial
s	-	seco
t	-	total
w	-	água

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A lula é um recurso pesqueiro subutilizado em muitos países ocidentais como Brasil e Estados Unidos. Os maiores consumidores são o Japão, a Espanha e a Itália, responsáveis por mais da metade da demanda mundial (SHEEHY & VIK, 1980).

No Brasil, a captura de lula é praticada de forma acidental, sendo um subproduto da pesca do camarão, ou como uma atividade artesanal. Existe uma grande escassez de dados sobre o mapeamento da ocorrência de lula na costa brasileira, impossibilitando o desenvolvimento de uma pesca racional (JUANICO, 1980).

Os poucos estudos de exploração realizados na costa sul do Brasil, resultaram na captura de 1,5 ton/hora de Loligonidae, com a utilização de traineiras (embora existam barcos específicos para a pesca da lula). Estes resultados, apesar de satisfatórios, não se repetiram com a periodicidade que justificasse a sua exploração comercial no trecho mapeado (JUANICO, 1980).

Os japoneses tradicionalmente consomem lula há séculos, com um mercado interno anual de 2 kg per capita. O Japão transforma anualmente 400.000 ton. de lula *in natura* em produtos processados por secagem e/ou defumação, comercializando outras 400.000 ton. nas formas fresca ou congelada (KE et alii, 1991).

Os produtos de lula seca (*chimmi-ika*) são popularmente consumidos no Japão como tira-gostos (*snack foods*). Entre os adultos, são acompanhamentos particularmente favoritos para saquê, cerveja e uísque. São produtos vendidos em mercados, restaurantes, bares e em máquinas automáticas para venda de pequenos artigos (*vending machines*). Diariamente são consumidas 30 ton. de *saki-ika* (manta de lula seca cortada em anéis ou desfiada), produto vendido ao preço de US\$ 50,00/kg (SHEEHY & VIK, 1980).

Esta popularidade no Japão, observada também em relação aos produtos de lula defumada, é extensiva à grande colônia de japoneses nos estados de São Paulo e Paraná, onde há uma demanda (não atendida) para tais produtos, embora limitada inicialmente a este mercado étnico.

Assim, motivado pelo nicho de mercado existente no Brasil para os produtos de lula processados por secagem, este trabalho propõe um processo de fabricação de lula defumada e seca em escala de bancada, resultando em um produto final com umidade de 12,7% (b.u.).

São apresentados os aspectos tecnológicos e o estudo do fenômeno de transporte de água no músculo da manta de lula durante o processo de secagem. O modelo adotado é baseado na lei de difusão de Fick e foi resolvido considerando-se duas diferentes situações:

- (i) **difusividade efetiva constante**: resolvido analiticamente. O ajuste da equação resultante aos dados experimentais permite o cálculo da difusividade efetiva.
- (ii) **difusividade efetiva dependente da umidade**: resolvido numericamente pelo método explícito de diferenças finitas, considerando a difusividade efetiva como uma função exponencial da umidade. A minimização da função erro padrão dos resíduos entre os valores calculados pela equação resultante e os dados experimentais permite o ajuste dos parâmetros envolvidos na função difusividade.

A modelagem foi aplicada a uma geometria cilíndrico-oca (manta fechada sem corte abdominal), com a superfície interna isolada do ambiente de secagem através de um filme plástico, moldado no formato de um tubo e introduzido na cavidade da manta (condição de contorno com parede impermeável).

A escolha desta condição de contorno visa o estudo da secagem da manta de lula aproximando-a ao máximo de uma possível realidade industrial, na qual deve-se introduzir um tubo na cavidade interna da manta. Em cada tubo podem ser colocadas várias mantas e os vários tubos devem ser dispostos na forma de um feixe no interior do secador. Esta prática permite a produção de anéis mais uniformes quanto à sua geometria e evita a perda da parte da manta injuriada mecanicamente devido à pendura no secador, comum nos equipamentos convencionais.

As mantas foram inicialmente salgadas e defumadas a líquido em extrato vegetal de nogueira, sendo em seguida submetidas à secagem com temperatura de bulbo seco de $34,3 \pm 1,0$ °C e temperatura de bulbo úmido de $15,7 \pm 1,7$ °C, com o ar soprado sobre a manta com velocidade de 1,05 m/s.

Os experimentos foram realizados em um secador tubular, com um leito fixo de sílica-gel instalado em série, operando em ciclo fechado e em pressão atmosférica, sempre iniciando a corrida com a sílica-gel totalmente dessorvida em estufa. A quantidade de sílica-gel utilizada na montagem do leito fixo (tipo placa) foi 4,5 vezes superior à quantidade necessária para adsorver toda água contida em uma amostra de 100 g. O ar, após percolar o leito de sílica-gel, foi soprado na direção axial da manta.

A massa da amostra foi periodicamente registrada através de um dinamômetro, sem a necessidade de sua remoção do interior da câmara de secagem. O secador foi projetado de tal forma que permite a secagem de apenas uma manta para cada corrida experimental.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ASPECTOS TECNOLÓGICOS SOBRE PROCESSAMENTO DE LULA

2.1.1 Classificação de matéria-prima e produto

A tabela 2.1 mostra algumas espécies de lulas comercializadas no mercado internacional. No Brasil, a espécie mais comum é a *Loligo brasiliensis*, enquanto na Argentina há maior ocorrência de *Illex argentinus* (JUANICO, 1980).

TABELA 2.1

Principais espécies de lulas encontradas no oceano Atlântico

Denominação Comercial (em inglês)	Nome Científico	Observação
Common squid	<i>Loligo spp.</i>	- É a mais comum no Brasil e denominada <i>Loligo brasiliensis</i> , em espanhol é chamada de <i>calamarete</i> .
Argentine shortfin squid	<i>Illex argentinus</i>	- comum na Argentina, onde é chamada de <i>calamar</i> .
European flying squid	<i>Todarodes sagittatus</i>	- É a espécie menos pescada.
Longfin squid	<i>Loligo pealei</i>	---

A tabela 2.2 mostra a padronização internacional, quanto ao tamanho, de lula da espécie *Loligo spp.* (Mc FEETERS, 1990).

TABELA 2.2

Classificação de lula da espécie *Loligo* spp.

Tipo	Tamanho (cm) ^(*)
6	< 8
5	8-12
4	12-16
3	16-20
2	20-24
1	24-27
0	> 27

(*) comprimento do final da barbatana até a cabeça

A figura 2.1 mostra um indivíduo da espécie *Loligo brasiliensis* do tipo "0".

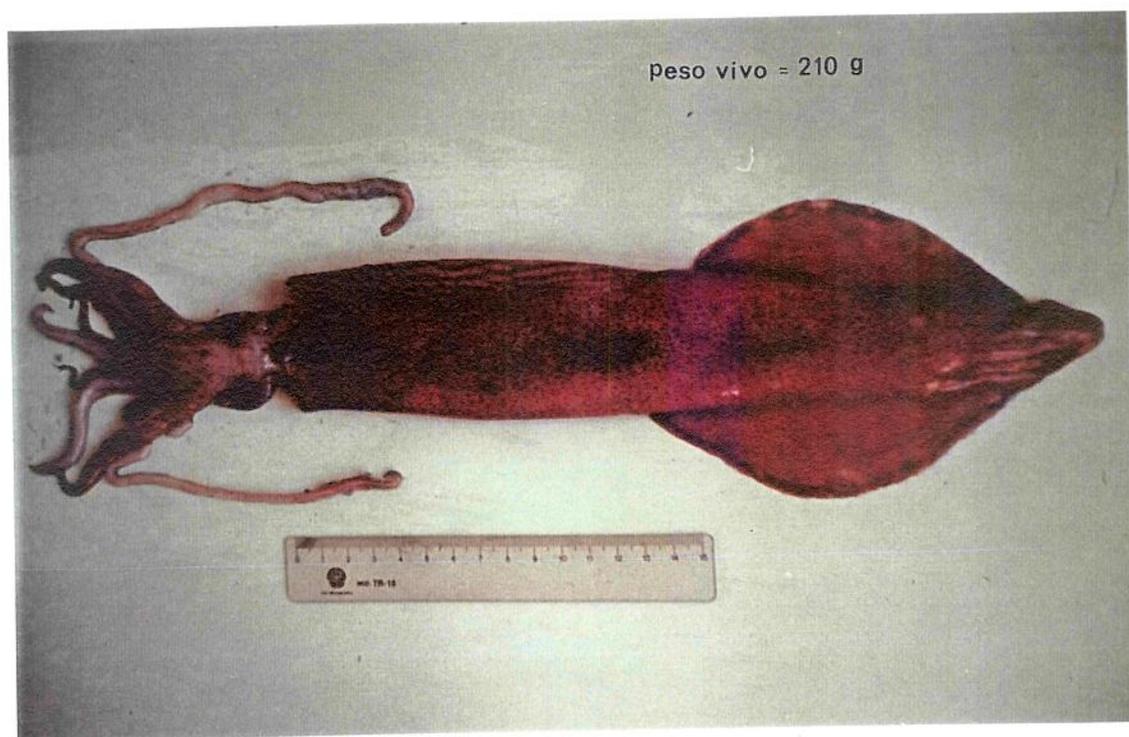


Figura 2.1 - Fotografia de um indivíduo da espécie *Loligo brasiliensis* do tipo "0"

Na tabela 2.3 são descritos os principais produtos de lula seca tradicionalmente consumidos no Japão e denominados genericamente de *chimmi-ika* (SHEEHY & VIK, 1980).

TABELA 2.3

Nomenclatura e características dos produtos de lula seca

Nome do Produto (*)	Características
<i>surume</i>	- lula seca não temperada. Geralmente este produto é constituído pelos tentáculos, barbatana e pela manta aberta sem despelagem. A manta e a barbatana são aplainadas manualmente ou em rolos cilíndricos.
<i>noshi-ika</i>	- lula seca não temperada. É constituída apenas pela manta aberta e barbatana aplainadas e amaciadas em rolos cilíndricos.
<i>saki-ika</i>	- lula seca temperada. É constituída apenas pela manta despelada cortada em anéis ou desfiada. Pode usar <i>daruma</i> como matéria-prima.
<i>daruma</i>	- lula semi-seca levemente temperada. É um produto de umidade intermediária que consiste na manta despelada, geralmente com a barbatana. Os tentáculos são removidos. No Canadá denomina-se lula SHD (seasoned half-dried).
<i>mimi</i>	- produto de segunda linha. Consiste nas sobras da fabricação de <i>saki-ika</i> (barbatana e ponta da manta).
<i>geso</i>	- consiste nos tentáculos processados por secagem e vendidos separadamente.

(*) como a colônia japonesa é a principal consumidora destes produtos no Brasil, a nomenclatura deve ser mantida no idioma japonês.

Os produtos de lula defumados são também bastante apreciados, sendo que o mais importante é o *ika-kunsei*, que consiste na manta despelada, temperada, defumada e cortada em anéis.

2.1.2 Captura e frigorificação embarcada

A lula é capturada em águas marinhas profundas em barcos pesqueiros equipados com um forte sistema de iluminação (lâmpadas de 5 kW), que atraem os cardumes para os anzóis específicos para a sua pesca. Os animais *abraçam* estes anzóis com os tentáculos, sendo içados para o barco por um sistema mecânico automático instalado a bordo (OHASHI et alii, 1991).

Após a captura, as lulas devem ser imediatamente refrigeradas. Vários métodos de conservação utilizando o frio foram descritos por KE et alii (1991). Dentre eles, o mais recomendado é o armazenamento em água do mar refrigerada a +2°C. Esse método é conhecido como NCI (non-contact ice) e assegura qualidade com grau A (ver anexo 1) durante um armazenamento máximo de três dias.

Estes autores observaram que o contato direto da lula com o gelo catalisa a descoloração da pele, além de promover mudança de textura e sabor. Essas mudanças ocorrem em um período inferior a doze horas (KE et alii, 1991).

A manutenção da lula em temperatura ambiente sem refrigeração provoca uma mudança na sua coloração característica em aproximadamente cinco horas. Após dez horas nessas condições, a qualidade torna-se inaceitável para alimentação humana e animal (KE et alii, 1991).

2.1.3 Congelamento e descongelamento das mantas

Os animais resfriados a bordo geralmente chegam à unidade de congelamento 24 horas após a captura. As lulas são dispostas *cabeça-com-cabeça* em formas de congelamento e, no interior da câmara de congelamento, devem atingir a temperatura de -30 °C em 10 horas (em freezer tipo placa). Atualmente existem barcos equipados com unidade de congelamento individual (IQF - individual quick freezing) (KE et alii, 1991).

Os importadores espanhóis têm preferência pela lula congelada a bordo (IQF) em embalagem de 1-2 kg ou 5-6 kg. As lulas podem ser congeladas inteiras (sem evisceração) ou em tubos (somente a manta) (McFEETERS, 1990).

KE et alii (1991) correlacionaram o índice de BVT (bases voláteis totais) na manta de lula fresca com o índice encontrado na manta após o processo de secagem. Concluíram que para a obtenção de lula seca com grau A (índice máximo de BVT = 140 mg%), o índice de BVT na lula a ser processada (fresca ou descongelada) deve ser inferior a 23 mg%.

Estes autores estudaram a variação do índice de BVT em mantas de lulas congeladas a -18 e a -30 °C, como mostra a tabela 2.4.

TABELA 2.4

Variação do índice de BVT em mantas de lulas congeladas a -18 e -30 °C

Temperatura de Armazenamento (°C)	Tempo de Armazenamento (meses)	BVT (*) (mg%)	Diagnóstico (**)
-18	1	22	Aprovado
	3	25	Reprovado
	9	28	Reprovado
-30	6	22	Aprovado
	12	22	Aprovado

(*) inicialmente as mantas apresentavam BVT = 20 mg%

(**) critério de reprovação da lula descongelada para utilização em secagem: BVT > 23 mg% (para obtenção de lula seca com grau A - ver Anexo 1).

KE et alii (1991) estudaram vários métodos de descongelamento de lula e concluíram que este processo fornece os melhores resultados quando realizado na temperatura de 5-10°C em contato com o ar. A tabela 2.5 compara alguns métodos descritos por estes autores.

TABELA 2.5

Variação da qualidade de lula após descongelamento por diferentes métodos

Método	Tempo de Descongel. (horas)	Qualidade da lula descongelada (%) (*)	
		Grau A	Graus A e B (**)
Ar (5-10°C)	20-30	90	98
Ar (15-20°C)	8-15	70	95
Água (10-15°C)	6-10	61	96
Água do mar (6-12°C)	8-14	85	98

(*) todos os animais utilizados apresentavam grau A antes do processo de congelamento

(**) ver anexo 1

2.1.4 Operações de evisceração, despелagem e limpeza

A evisceração pode ser realizada com a manta aberta (cortada abdominalmente) ou fechada (sem cortes abdominais e com a remoção da ponta adjacente à barbatana). Atualmente existem equipamentos automatizados para essa operação.

O processo de despелagem geralmente é realizado pelo condicionamento da manta em água a 80-100 °C durante cinco segundos, seguido de um resfriamento imediato. Outro processo comumente empregado é o condicionamento a 60-65 °C por aproximadamente 15 minutos com agitação (KE et alii, 1991).

A despелagem química utiliza bases e proteinases, mas os parâmetros dessa operação ainda não estão bem definidos (KE et alii, 1991).

A despелagem mecânica foi desenvolvida no Japão e consiste numa máquina com tambor refrigerado que congela a pele, sendo em seguida removida com uma lâmina (KE et alii, 1991).

Após a evisceração e despелagem as mantas devem ser lavadas em solução salina de 2-3 ‰ (simulando água do mar), visando a remoção de mucus abdominais. Em seguida, devem ser lavadas com água para retirar o sal residual (MOTOHIRO, 1988).

2.1.5 Tecnologia de defumação de lula

A lula do tipo *ika-kunsei* é consumida em grande quantidade no Japão. Este produto é temperado antes e depois do processo de defumação. Na sua fabricação, a massa visceral, a cabeça, a cartilagem e os tentáculos são removidos do corpo da lula e a barbatana é separada do corpo no ponto de ligação com a manta. As mantas são então lavadas com água (ou com solução simulando água do mar) e despелadas a quente, sendo, em seguida, pré-cozidas em água a 80-90 °C por 2-3 minutos. As partes removidas são usadas para a fabricação de farinha de pescado (MOTOHIRO, 1988).

As lulas pré-cozidas são salpicadas com uma mistura de temperos na seguinte proporção (para 1 kg de lula pré-cozida): 50-65 g de sal, 200-250 g de açúcar, 10 g de monoglutamato de sódio e 1 g de 5'-ribonucleotídeo sódico. As mantas salpicadas são empilhadas em duas ou três camadas sobre uma superfície e é aplicada uma leve pressão visando a penetração mais rápida da mistura no músculo da lula. Em seguida, o excesso de tempero é retirado e as lulas são penduradas na câmara de defumação (MOTOHIRO, 1988).

A defumação é tradicionalmente conduzida a quente com fumaça seca em três etapas: (i) 20-25 °C por 1-2 horas, (ii) 50-60 °C por 4-6 horas e (iii) 60-70 °C por 2-3 horas. Assim, para a obtenção de uma boa defumação, é necessário um tempo de processo de 7-9 horas. A lula defumada é finalmente cortada em anéis de 1-2 mm de espessura (MOTOHIRO, 1988).

Estes anéis são novamente temperados com aspersão de uma solução composta por: 375 g de açúcar, 100-110 g de sal, 3.7 g de monoglutamato de sódio, 0.4 g de 5'-ribonucleotídeo sódico e 500 ml de água como veículo. Os anéis são colocados em um recipiente de aço inox e agitados para a homogeneização da mistura de temperos. A superfície deve ser seca antes da embalagem em filme plástico, sendo comum a esterilização do produto embalado com vapor a 85-90 °C durante 30-60 minutos (MOTOHIRO, 1988).

Quanto à defumação líquida, embora os extratos de madeira (fumaça líquida) fossem conhecidos desde a década de sessenta, não foram encontrados trabalhos relativos à sua aplicação em defumação de lulas, até o início do presente trabalho.

2.1.6 Tecnologia de secagem de lula

A secagem de lula pode ser realizada com a manta no formato de um cilindro oco (manta original sem cortes abdominais) ou com a manta cortada longitudinalmente (manta aberta) (KE et alii, 1991).

Os métodos de secagem solar ainda são aplicados em algumas áreas rurais no Japão, mas essa prática vem sendo substituída pela utilização de equipamentos mecanizados (SHEEHY & VIK, 1980).

A secagem solar é um processo rústico e utiliza tradicionalmente a manta com corte abdominal. Nesse processo as vísceras e a cabeça são removidos manualmente, sendo que os tentáculos são secos juntamente com a manta. Os animais são pendurados em cabos estendidos horizontalmente e expostos ao sol. Quando as lulas atingem 60-70% do tempo total do processo de secagem, devem ser aplainadas em rolos cilíndricos. A secagem final é realizada pelo repouso da lula semi-seca sobre bandejas até uma umidade de 18-22% (KE et alii, 1991).

A secagem solar utiliza animais com peso médio de 250g e geralmente o processo é realizado aproximadamente em quatro dias, quando as lulas atingem umidade em torno de 21% (b.u.), partindo de uma umidade inicial de 81%. KE et alii (1991) observaram que a taxa de secagem decresce quando o produto atinge umidade de 45%.

A secagem mecanicamente forçada permite a fabricação de produtos de qualidade homogênea, com redução de custos operacionais. As taxas de secagem obtidas são muito superiores às observadas na secagem solar, sendo necessárias aproximadamente 36 horas para a conclusão do ciclo de secagem. A faixa de temperatura recomendada para o processo é de 25-28 °C, utilizando ar com umidade relativa de 45%. Esse processo pode utilizar a manta aberta ou fechada (KE et alii, 1991).

Na fabricação de lula do tipo *daruma* (ver tabela 2.3), a massa visceral, a cabeça, a cartilagem e os tentáculos são removidos do corpo da lula. A barbatana é separada do corpo no ponto de ligação com a manta. As mantas são então lavadas com água (ou com solução simulando água do mar) e despeladas a quente.

Em seguida, as mantas são condicionadas por 4-6 horas a 25 °C numa solução de temperos (salmoura modificada) com a seguinte composição: 5-10% de açúcar, 2-5% de sal, 0.5% de monoglutamato de sódio e 0.1% de ácido sórbico (SHEEHY & VIK, 1980).

A secagem pode ser realizada com temperatura de até 40 °C em secador com circulação forçada. Após 8-10 horas a umidade do produto é de aproximadamente 37-38% (valores típicos do *daruma*), que pode ser armazenado para processamento posterior ou imediatamente utilizado para a produção de *saki-ika* (SHEEHY & VIK, 1980).

Na fabricação de *saki-ika*, a lula *daruma* é alimentada em rolos cilíndricos aquecidos e aplainada por 10-15 minutos visando o seu amaciamento. A barbatana e a ponta da manta são removidas e vendidas separadamente como *mimi*. As mantas são então cortadas em anéis de 3mm de espessura ou em anéis de 5 mm (denominadas *ultra saki-ika*) (SHEEHY & VIK, 1980).

Os anéis de lula são novamente temperados em um misturador rotativo, aplicando uma mistura de temperos em solução aquosa. As lulas são condicionadas por quatro horas nessa solução e novamente secas utilizando infra-vermelho. Nesta etapa a umidade do produto é de aproximadamente 28% (*saki-ika*), sendo embalada e enviada para expedição. Esta etapa final de secagem é um estágio de grande importância no desenvolvimento de *flavor* no produto final (SHEEHY & VIK, 1980; KE et alii, 1991).

As mantas de lula podem ser pré-tratadas antes da secagem com uma solução de ânions de alto poder de hidratação, visando aumentar a maciez do produto após a rehidratação. Este tratamento é realizado pelo condicionamento das mantas frescas por 5-10 minutos numa solução contendo 4% de bifosfato de sódio e 0,5% de citrato de sódio (KE et alii, 1991).

Os rendimentos globais da lula seca tradicional (*surume*) e da lula *daruma* são, respectivamente, 20% e 14%, baseados nas lulas frescas com vísceras (KE et alii, 1991).

2.1.7 Composição química de lula fresca e seca

A tabela 2.6 fornece a composição aproximada das lulas fresca e seca da espécie *Illex illecebrosus*. Estudos realizados com outras espécies mostram que não há diferenças significativas na composição química (KE et alii, 1991).

TABELA 2.6

Composição química aproximada de lulas fresca e seca

Composição (%)	Lula fresca			Lula processada	
	Manta	Tentáculos	Visceras	<i>surume</i>	<i>daruma</i>
Água (*)	79	79	49	20	40
Proteína (*)	18	19	15	72	64
Gordura (*)	1,0	0,6	32	3	2
Cinzas (*)	1,0	1,1	2	4	3

(*) métodos citados no anexo 2

2.1.8 Vida de prateleira de lula seca

KE et alii (1991) estudaram a influência de diferentes embalagens na vida de prateleira de lula seca tradicional (*surume*) e lula seca com umidade intermediária (*daruma*). A tabela 2.7 mostra os resultados obtidos.

TABELA 2.7

Vida de prateleira de lula seca submetida a diferentes tipos de embalagens e condições de estocagem

Produtos	Vida de Prateleira (meses)	
	20°C	5°C
Lula seca tradicional plana		
não embalada	12	18
filme plástico	14	20
embalada a vácuo	>24	>24
Lula tipo <i>daruma</i>		
não embalada	4	6
filme plástico	6	10
embalada a vácuo	10	>12

Durante a estocagem da lula seca geralmente ocorre a formação de um pó branco sobre a superfície do produto, constituído por uma mistura de betaína, taurina e outros aminoácidos livres. Há consumidores que têm preferência pelo produto com pequenas manchas desse pó, responsável pelo sabor adocicado da carne. Para evitar a sua formação excessiva, a lula seca deve ser armazenada em temperaturas inferiores a 30°C e com umidade relativa inferior a 70% (KE et alii, 1991).

Na embalagem da lula seca podem ser adicionados aditivos geralmente em base alcoólica. Utiliza-se comumente uma mistura de sal, sorbato de potássio, metafosfato de sódio e ácido acético, evitando alterações de cor e ajustando o pH entre 5.9-6.0, o que inibe a formação de mofo (SHEEHY & VIK, 1980)

No Japão utiliza-se ácido sórbico ou sorbato de potássio em lula defumada em níveis de 1,5 g de sorbato/kg de lula seca, visando prevenir crescimento microbiano. Estes aditivos devem ser adicionados ao produto final (MOTOHIRO, 1988).

Alguns estudos utilizando microorganismos isolados de peixe seco deteriorado concluíram que o efeito sinérgico da mistura de sulfato de salmina e etanol inibiu todos os microorganismos presentes, quando aplicados na proporção de 0,1 % e 8,0 %, respectivamente. O sulfato de salmina é uma protamina, classificada na categoria de preservativo natural, que possui um alto poder bactericida e fungicida (MOTOHIRO, 1988).

MAGA (1988) descreve que a fumaça gerada na defumação possui propriedades antioxidantes, retardando o processo de rancificação relacionado à oxidação lipídica. Os compostos fenólicos presentes na fumaça são os principais responsáveis por esse efeito preservativo.

2.2 DEFUMAÇÃO

2.2.1 Fundamentos e mecanismos

A defumação, ou cura por fumaça, é um método de preservação de pescados que combina o efeito de pré-secagem com a deposição, sobre a superfície do músculo, de compostos gerados durante a decomposição térmica da madeira. A estabilidade microbiológica do pescado defumado é dada principalmente pela ação preservativa de aldeídos, ácidos e fenóis (CUTTING, 1965).

As madeiras são compostas basicamente por duas categorias de compostos: as polioses (celulose e hemicelulose) e as ligninas. As madeiras leves (pinho, cedro e coníferas) contêm ainda compostos resinosos como breu e outros (CUTTING, 1965).

Durante a pirólise da madeira em processos de defumação, as frações de polioses são decompostas formando álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos. As ligninas são decompostas formando uma mistura complexa de fenóis, composta principalmente por guaiacol (2-metoxifenol) e seus homólogos, siringol (2,6-dimetoxifenol), fenol e cresóis (CUTTING, 1965; MAGA, 1988).

MAGA (1988) descreve que os fenóis pertencem à classe de compostos que tem contribuição mais importante para a formação de *flavor* em produtos defumados. Este autor cita que os fenóis de média volatilidade (siringol e ísoeugenol) dão origem a produtos defumados de qualidade superior, quando comparados aos produtos expostos aos de alta e baixa volatilidade.

Como lembra MAGA (1988), a decomposição térmica de ervas e temperos é uma excelente fonte de compostos fenólicos para a defumação de alimentos. Os principais produtores de eugenol e seus homólogos são: canela, pimenta, noz-moscada e manjeriço.

O guaiacol é o principal agente antioxidante presente na fumaça gerada durante a pirólise da madeira, evitando a oxidação dos ácidos graxos no músculo do pescado (CUTTING, 1965).

2.2.2 Defumação com fumaça líquida

Os métodos tradicionais de defumação promovem o contato direto do músculo com a fumaça gerada na pirólise da madeira. Durante esse processo há uma grande dificuldade de controle da composição química da fumaça, promovendo geralmente a deposição de compostos carcinogênicos (benzopirenos) sobre a superfície do músculo. A geração de fumaça implica ainda na emissão de grande quantidade de resíduos gasosos na atmosfera.

Visando amenizar estes problemas, a indústria de especialidades para o setor alimentício iniciou na década de sessenta nos Estados Unidos a produção de extratos líquidos de madeiras comumente empregadas nos processos tradicionais de defumação, resultando num produto popularmente consagrado como fumaça líquida (*liquid smoke*).

A produção desses extratos é realizada pela absorção em água dos compostos gerados na pirólise da serragem, onde a temperatura do processo, a concentração de oxigênio e a umidade da matéria-prima são variáveis controladas. O produto de fundo da coluna de absorção é decantado (processo de envelhecimento), visando a formação de produtos de condensação ou polimerização, que fornecem uma cor fortemente escura ao extrato. Estes compostos são precipitados juntamente com o alcatrão e com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH). O extrato decantado é então filtrado e envazado (MAGA, 1988).

A fumaça líquida geralmente é produzida a partir de serragem de *maple* ou noqueira. Os extratos podem ser apresentados em base aquosa, em óleo vegetal ou solventes orgânicos, ou ainda adsorvidos em sólidos como sal, açúcar, amido ou ervas, resultando em um produto seco particulado.

A fumaça líquida geralmente é aplicada em pescados pela adição do extrato em salmoura ou pela atomização com bicos atomizadores (*nozzles*) ou imersão do produto salgado numa solução do extrato.

Esta última técnica requer que as amostras sejam submetidas a uma pré-secagem antes do processo de defumação, visando a obtenção de uma superfície insaturada, possibilitando uma maior velocidade de difusão da fumaça líquida no músculo do animal. O tempo de imersão recomendado é de cerca de 30-60 segundos em uma solução contendo 40% (p/v) do extrato comercial (ADICON, 1994).

Após o condicionamento do músculo na solução de fumaça líquida, o produto deve ser submetido a um tratamento térmico. Para filé de peixe, ADICON (1994) recomenda o seguinte ciclo:

- secagem a 55°C por 30 minutos;
- secagem a 70°C por 30 minutos;
- secagem a 78°C por 60 minutos.

Este procedimento é fundamental no processo de defumação a líquido, pois promove a formação de cor na superfície do músculo e a homogeneização do extrato.

2.3 SECAGEM

2.3.1 Fundamentos e mecanismos

A operação de secagem refere-se à remoção de um líquido (em geral, a água) de uma matriz sólida por evaporação. Os métodos mecânicos de separação sólido-líquido não são considerados nessa definição (McCORMICK, 1983).

Durante a secagem de um sólido, ocorrem simultaneamente dois fenômenos físicos: (1) transferência de calor para o material, promovendo evaporação de água e (2) transferência de massa do material para o ambiente externo. A figura 2.2 representa o modelo físico de secagem (KING, 1968).

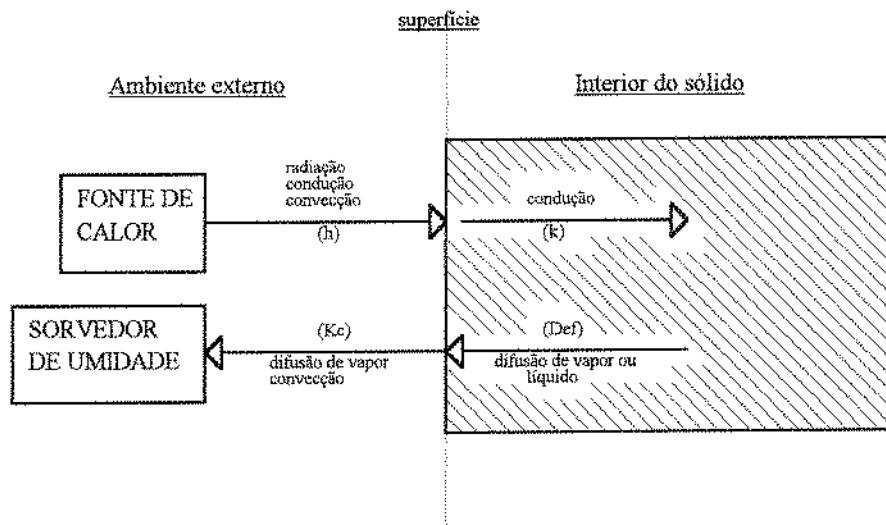


Figura 2.2 - Diagrama representativo do modelo físico de secagem

Quando um sólido saturado com água é submetido a uma condição favorável à secagem, ocorre inicialmente transferência de vapor da superfície do material para o meio ambiente externo. Nessa fase, o movimento de água dentro do sólido ocorre com velocidade suficiente para manter a condição de saturação na superfície. Como a superfície se mantém saturada, a transferência de massa ocorre de forma equivalente à evaporação de uma lâmina de água pura e é essencialmente independente da natureza do sólido. Em regime estacionário, a temperatura da superfície do sólido é igual à temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, implicando numa taxa constante de transferência de calor, que resulta numa velocidade de secagem constante. Esta etapa do processo é denominada **período de taxa constante** e o seu final é marcado por uma redução na taxa de secagem, dando origem ao ponto de umidade crítica (X_c).

Após o período de taxa constante, a velocidade de secagem diminui continuamente ao longo de todo o ciclo de secagem restante. Este comportamento caracteriza uma nova etapa no processo de secagem, denominada **período de taxa decrescente**, dividida em duas fases (STRUMILLO et alii, 1986):

- (i) primeira fase: a água livre (fase líquida) presente no interior da matriz sólida é contínua (não há presença de ar) e ocupa os poros do sólido. O movimento de água do interior do sólido para a superfície ocorre por capilaridade e este mecanismo controla a velocidade de secagem. Esta situação é denominada de estado funicular, ilustrada pela figura 2.3a.
- (ii) segunda fase: a remoção de água da superfície de evaporação provoca a admissão de ar no interior da matriz sólida, dando origem a "bolsões" de ar dispersos na fase líquida dentro dos poros. Esta situação é denominada de estado pendular (figura 2.3b) e o escoamento capilar ocorre apenas em alguns pontos localizados.

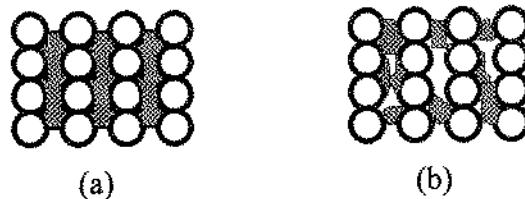


Figura 2.3 - Formas de ocorrência de água livre no interior de uma matriz sólida: a) estado funicular e b) estado pendular.

A secagem é um processo que promove a redução de umidade de uma matriz sólida, criando condições desfavoráveis para reações enzimáticas e crescimento microbiano. A figura 2.4 mostra a faixa de atividade de água (indicativo da água disponível para reações químicas, bioquímicas e para o crescimento microbiano) na qual ocorre crescimento de alguns microorganismos em músculos de peixe (WOOD, 1981):

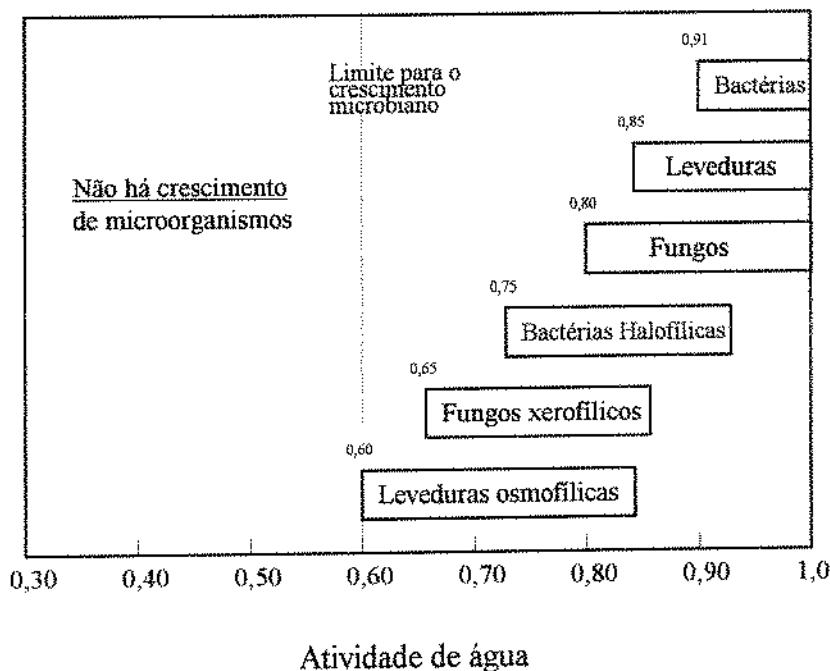


Figura 2.4 - Ocorrência de crescimento microbiano em músculos de peixes em diferentes faixas de atividade de água

2.3.1.1 Período de taxa constante

Segundo CUTTING (1965), a taxa de evaporação de água da superfície de um sólido durante o período de taxa constante está relacionada à velocidade do ar por uma lei da potência na forma:

$$N_c = \text{const} (T_{bs} - T_{bu}) v_{ar}^n \quad (2.1)$$

A tabela 2.8 mostra valores das constantes envolvidas na equação 2.1.

TABELA 2.8

Valores das constantes da equação 2.1 (v_{ar} expressa em cm/s)

Superfície sujeita à secagem	n	const.
Músculo de peixe	0.77	1.65×10^{-8}
Lâmina de água pura	0.80	1.67×10^{-8}

2.3.1.2 Período de taxa decrescente

Segundo CHIRIFE (1981), os principais mecanismos de transporte durante o período de taxa decrescente são: difusão líquida, escoamento capilar e difusão de vapor. Estes mecanismos podem ocorrer simultaneamente. Segundo KING (1968), a difusão de vapor é o mecanismo predominante durante o estado pendular.

LEWIS (1921) foi um dos primeiros pesquisadores a interpretar a secagem como um fenômeno de difusão interna de água líquida. Este autor estudou o período de velocidade decrescente inteiramente fundamentado na lei de difusão de Fick, expressa pela equação 2.2, segundo CRANK (1975). A difusividade efetiva considera todos os mecanismos de transporte de água que ocorrem do interior do sólido para a superfície de evaporação.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ef} \nabla X) \quad (2.2)$$

Este modelo é amplamente adotado por vários autores no estudo de secagem de materiais alimentícios [PARK (1987); AGUERRE et alii (1985); MAZZA & LEMAGUER (1980); JASON (1965)].

Segundo CRANK (1975), a equação 2.2 em coordenadas cilíndricas circulares pode ser escrita na seguinte forma, em termos de r , θ , z :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{ef} \frac{\partial X}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D_{ef}}{r} \frac{\partial X}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D_{ef} \frac{\partial X}{\partial z} \right) \right\} \quad (2.3)$$

Assumindo um cilindro circular longo, no qual a difusão ocorre predominantemente na direção radial, a equação 2.3 fica reduzida à forma:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_{ef} \frac{\partial X}{\partial r} \right) \right\} \quad (2.4)$$

CARSLAW & JAEGER (1973) propuseram uma solução analítica para a equação 2.4 para uma geometria cilíndrico-oca (figura 2.5), com a superfície interna ($r=a$) mantida numa concentração $X(a)$ e a superfície externa ($r=b$) mantida a $X(b)$, com uma dada distribuição de umidade inicial $f(r)$ na região $a \leq r \leq b$. Segundo CRANK (1975), para uma concentração inicial uniforme com $f(r)=X_0$, desprezando-se as resistências externas à transferência de massa [$X(a)=X(b)=X_e$] e considerando D_{ef} constante, o perfil de umidade pode ser escrito na forma:

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(a\lambda_n) U_0(r\lambda_n)}{J_0(a\lambda_n) + J_0(b\lambda_n)} \exp(-D_{ef} \lambda_n^2 t) \quad (2.5)$$

onde $U_0(r\lambda_n) = J_0(r\lambda_n) Y_0(b\lambda_n) - Y_0(r\lambda_n) J_0(b\lambda_n)$ (2.6)

e λ_n são raízes positivas de:

$$J_0(a\lambda_n) Y_0(b\lambda_n) - Y_0(a\lambda_n) J_0(b\lambda_n) = 0 \quad (2.7)$$

Esta solução é válida para o caso em que ocorre secagem pelas paredes interna e externa do cilindro oco.

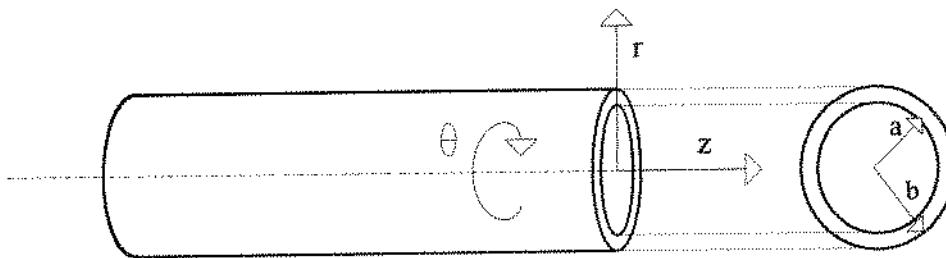


Figura 2.5 - Desenho esquemático de um cilindro oco circular com as respectivas coordenadas

Quando a superfície interna do cilindro oco é isolada do meio externo, CRANK (1975) recomenda que a equação 2.4 seja resolvida com a seguinte condição de contorno em $r = a$:

$$\frac{\partial X}{\partial r} = 0 \quad (2.8)$$

HSU (1983) propôs uma solução numérica para a equação de difusão de Fick considerando a difusividade efetiva dependente da umidade. Este modelo foi aplicado à absorção de água durante a rehidratação de soja. Assumindo que o grão tenha geometria esférica, que a difusão ocorra apenas na direção radial e que a mudança de volume causada pela absorção de água seja desprezível, a equação 2.2 fica na forma:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ef}(X) \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (2.9)$$

onde $D_{ef}(X)$ pode ser escrita como uma função exponencial da umidade:

$$D_{ef}(X) = D_{ef_0} \exp(k_1 X) \quad (2.10)$$

HSU (1983) adotou as seguintes condições inicial e de contorno para a solução da equação 2.9:

C.I.: $X(r,0) = X_0$

C.C.1: $\frac{\partial X}{\partial r}(0,t) = 0$

C.C.2: $X(a,t) = [1 - \exp(-\beta t)] X_0 + X_0 \exp(-\beta t)$

A segunda condição de contorno define a variação de umidade na superfície do grão por um processo de primeira ordem com taxa constante β .

A adimensionalização da equação 2.9, proposta por HSU (1983), utiliza as equações definidas na tabela 2.9, resultando na seguinte forma:

$$\frac{\partial S}{\partial F_0^*} = D \left(\frac{\partial^2 S}{\partial R^{*2}} + \frac{2}{R^*} \frac{\partial S}{\partial R^*} \right) \quad (2.11)$$

onde S é a transformada de Kirchhoff de X^* que visa substituir um meio real, cuja difusividade efetiva é dependente da umidade, por um meio fictício, cuja difusividade é constante. Este operador é definido conforme a equação 2.12 (TOBINAGA, 1973):

$$S = \int_0^{X^*} D \, dX^* \quad (2.12)$$

As condições inicial e de contorno da equação 2.11 ficam na forma:

C.I. : $S = 0$, para qualquer valor de R^+ , em $F_0^+ = 0$ ou $S(R^+, 0) = 0$

C.C.1: $\frac{\partial S}{\partial R^+}(0, F_0^+) = 0$

C.C.2: $S(1, F_0^+) = \frac{1}{k_2} \{ \exp [k_2 (1 - \exp(-BF_0^+))] - 1 \}$

TABELA 2.9

Substituições utilizadas na transformação da equação 2.9

- (1) $X^* = \frac{X - X_0}{X_e - X_0}$
- (2) $D_{ef_0}^+ = D_{ef_0} \exp(k_1 X_0)$
- (3) $D = \frac{D_{ef}(X)}{D_{ef_0}^+}$
- (4) $F_0^+ = \frac{D_{ef_0}^+ t}{a^2}$
- (5) $B = \frac{\beta a^2}{D_{ef_0}^+}$
- (6) $k_2 = k_1 (X_e - X_0)$
- (7) $R^+ = \frac{r}{a}$

AGUERRE et alii (1985) propuseram que a equação 2.9 fosse resolvida arbitrando-se diferentes tipos de dependência entre a difusividade efetiva e a umidade. Sugeriram três equações, nas formas:

(i) exponencial: $D_{ef}(X^*) = D_{ef_0}^+ \exp[k_1 (X^* k_2 - 1)]$ (2.13)

(ii) potencial: $D_{ef}(X^*) = D_{ef_0}^+ (1 - k_1) X^* k_2$ (2.14)

(iii) hiperbólica: $D_{ef}(X^*) = D_{ef_0}^+ (1 - k_1) / (1 - k_1 X^* k_2)$ (2.15)

onde os parâmetros k_2 , k_1 , $D_{ef_0}^+$ e X^* são definidos na tabela 2.9.

2.3.2 Fatores que influenciam o movimento de água

JASON (1965) estudou o efeito da concentração de gordura sobre a difusividade efetiva da água em músculo de peixe, encontrando uma correlação inversamente proporcional entre essas duas variáveis. Este comportamento é explicado pela natureza hidrofóbica da gordura, que impõe maior resistência ao escoamento de água.

JASON (1965) observou que a difusividade efetiva da água em filé de peixe cozido é aproximadamente 2,7 vezes maior do que nas amostras não cozidas. Este efeito é atribuído à geração de poros durante o cozimento.

Este mesmo autor estudou os efeitos do sal em músculo de peixe, concluindo que a salga diminui o tempo da primeira fase do período decrescente, conduzindo a amostra rapidamente à segunda fase, onde a difusividade efetiva é menor. Assim, a salga geralmente conduz a uma operação de secagem mais longa.

A umidade do músculo influencia fortemente a difusividade efetiva da amostra. As equações 2.10, 2.13, 2.14 e 2.15 mostram algumas relações funcionais para estas duas propriedades.

A difusividade efetiva varia com a temperatura por uma relação exponencial do tipo de Arrhenius (CUTTING, 1965):

$$D_{ef} = D_{ef_0} \exp\left(-\frac{E_a}{R T_{bs}}\right) \quad (2.16)$$

2.3.3 Isotermas de equilíbrio

Um alimento está em equilíbrio com o ambiente externo quando a sua pressão de vapor é igual à pressão de vapor do ambiente. O conteúdo de umidade do produto é então denominado umidade de equilíbrio (X_e).

A relação de equilíbrio entre a umidade de equilíbrio de um dado sólido e a atividade de água (a_w), numa dada temperatura, é expressa graficamente através de isotermas de sorção (adsorção e dessorção), denominadas também de isotermas de equilíbrio. Estes dados são característicos do material a ser desidratado (ou hidratado) e são úteis na estimativa do tempo de secagem, na determinação de condições ótimas de estocagem e no projeto de embalagens (CASTAÑÓN & BARRAL, 1988).

Existem vários modelos descritos na literatura para o ajuste de isotermas de equilíbrio. Embora o modelo BET seja o de maior popularidade, o modelo GAB é atualmente o de maior aceitação na área de alimentos.

A equação geral da isoterma de BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), quando o número de camadas tende a um número infinito, pode ser escrita de forma linearizada, como mostra a equação 2.17.

$$\frac{a_w}{(1-a_w)X} = \frac{1}{X_m C_{BET}} + \frac{a_w(C_{BET}-1)}{X_m C_{BET}} \quad (2.17)$$

A constante de BET é definida como $C_{BET} = \text{const} \exp(Q_s/RT)$

Esse modelo apresenta apenas dois parâmetros de ajuste (C_{BET} e X_m), que podem ser calculados plotando-se $\{a_w / [(1-a_w)X]\}$ vs. a_w . A isoterma de BET tem uma grande limitação, pois apresenta bom ajuste apenas para dados de sorção com a_w entre 0,1-0,5 (LABUZA, 1968).

GUGGENHEIM (1966), ANDERSON (1946) e de BOER (1953) estenderam as teorias de adsorção física de Langmuir e BET, resultando numa equação tripamétrica, matematicamente adequada para aplicações em engenharia e que permite um ótimo ajuste de dados de sorção de quase todos os alimentos até atividade de água de 0,9. Esse modelo, conhecido como GAB, está sendo utilizado em vários laboratórios oficiais de alimentos nos EUA e na Comunidade Européia como padrão de descrição e comparação de isotermas. A equação 2.18 descreve o modelo (van den BERG, 1984).

$$X = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w)(1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)} \quad (2.18)$$

onde C_{GAB} e K_{GAB} são constantes de adsorção relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subsequentes, num dado sítio de sorção. Quando $K_{GAB}=1$ a equação de GAB é reduzida à equação de BET.

CASTAÑÓN & BARRAL (1988) determinaram experimentalmente as isotermas de adsorção e dessorção de músculo de lula (*Illex argentinus*) nas temperaturas de 5, 20 e 40 °C numa faixa de atividade de água de 0,1-0,85. A ocorrência do fenômeno de histerese foi observada apenas na temperatura de 5 °C, onde a umidade de equilíbrio na dessorção é maior do que na adsorção. Os dados experimentais foram bem ajustados pela equação de BET apenas na faixa de a_w entre 0,1-0,45.

Esses autores estudaram a influência da temperatura na isoterma de equilíbrio, calculando o calor de sorção através da equação de Clausius-Clapeyron (CASTAÑÓN & BARRAL, 1988):

$$\frac{d(\ln a_w)}{d(1/T)} = \frac{-(Q_s - H_w)}{R} \quad (2.19)$$

Para um mesmo valor de umidade de equilíbrio, pode-se construir uma curva de $\ln(a_w)$ vs. $1/T$. A inclinação da reta, ajustada pelo método dos mínimos quadrados, fornece o valor de $-(Q_s - H_w)/R$. Estes autores observaram que o calor de dessorção é sempre maior do que o calor de adsorção e que ambos decrescem com o aumento da umidade de equilíbrio. A partir de uma umidade de 30% (b.u.), o calor de sorção torna-se constante, evidenciando que a etapa final do processo de secagem requer uma quantidade de energia muito maior do que as fases iniciais (CASTAÑÓN & BARRAL, 1988).

O valor do calor líquido de sorção para a lula é muito maior do que o encontrado em outros pescados, como arenque e truta. Assim, a secagem de lula requer uma maior quantidade de energia por unidade de massa de água evaporada, para produzir uma mesma variação de umidade, em relação a outros alimentos. Como exemplo, a 10% de umidade (b.u.), a manta de lula tem um valor para o calor de dessorção (Q_s) de aproximadamente 8 kcal/mol, enquanto a truta apresenta um valor de 4.2 kcal/mol (CASTAÑÓN & BARRAL, 1988).

O músculo de lula apresentou valores de umidade de equilíbrio, para uma mesma temperatura e mesmo valor de a_w , superiores em relação a alimentos de alto conteúdo protéico como carne bovina, aves e suínos. Este comportamento foi observado ao longo de toda a faixa de a_w estudada (0,1-0,8) (CASTAÑÓN & BARRAL, 1988).

A quantidade de água adsorvida pelo músculo de lula diminui com o aumento da temperatura, para um mesmo valor de a_w , comportamento comum para a maioria dos alimentos desidratados (CASTAÑÓN & BARRAL, 1988).

2.3.4 Propriedades físicas

A condutividade térmica efetiva é uma propriedade física importante no projeto e modelagem de processos onde fenômenos de transportes mássico e térmico estejam envolvidos, como na secagem, cozimento e fritura. O valor da condutividade térmica diminui com a redução da umidade do músculo de lula, provocada pela formação de poros e perda de água durante o processo de secagem, podendo variar de 0,5 W/m°C, na manta de lula fresca, até o valor de 0,04 W/m°C para a lula seca (RAHMAN & POTLURI, 1991).

RAHMAN & POTLURI (1991) correlacionaram dados de condutividade térmica e umidade para manta de lula, utilizando o método da sonda linear. A regressão não linear dos dados experimentais resultou na equação 2.20, válida para densidades superiores a 900 kg/m³.

$$\frac{K_s}{K_o} = 1.20 - 1.35 \exp \left[-1.75 \left(\frac{X}{X_o} \right) \right] \quad (2.20)$$

Para a manta de lula fresca, $K_o = 0,50 \pm 0,06$ W/m°C. Nesse caso, X é a umidade da manta de lula em base úmida.

LOZANO et alii (1983) estudaram o efeito da umidade sobre a massa específica de vários vegetais como cenoura, ervilha, batata doce e alho, resultando na seguinte correlação geral:

$$\rho = \alpha + \phi \left(\frac{X}{X_o} \right) + \delta \exp \left(-\gamma \frac{X}{X_o} \right) \quad (2.21)$$

RAHMAN & POTLURI (1991) estudaram a variação de massa específica aparente de filé de lula durante a secagem em ar a 70°C com umidade relativa de 15%. Os dados obtidos apresentaram boa correlação com a equação 2.21, resultando nos seguintes valores para os coeficientes da equação: $\alpha=7802$; $\phi=-1691$; $\delta=-6527$; $\gamma=-0.255$.

O encolhimento de um dado material pode ser descrito através do seu coeficiente volumétrico (s_b), que relaciona o volume do material, em um dado instante do processo de secagem, com o volume inicial do material. A relação é dada por (LOZANO et alii, 1980):

$$s_b = \frac{V_b(X)}{V_{bo}} \quad (2.22)$$

RAHMAN & POTLURI (1991) estudaram o encolhimento de filé de lula cortado de forma retangular (com a maior dimensão paralela às fibras) durante a secagem em ar com temperatura de 70 °C e 15% de umidade relativa. Estes autores propuseram a seguinte correlação experimental para o coeficiente de encolhimento volumétrico em função da umidade:

$$s_b = \frac{1}{0.899 - 0.139\left(\frac{X}{X_o}\right)} \left[1 - \frac{\rho_{bo} X_o}{\rho_w} + \frac{\rho_{bo} X(1-X_o)}{\rho_w (1-X)} \right] \quad (2.23)$$

Observaram, ainda, a existência de uma acentuada anisotropia durante a secagem de filé retangular de lula (manta aberta com a maior dimensão paralela às fibras), concluindo que o encolhimento nas direções do comprimento e da largura é desprezível, enquanto a contração linear na espessura é da ordem de 80%.

PINTO & TOBINAGA (1994) determinaram experimentalmente o valor da difusividade efetiva da água em filés retangulares de peixes, durante a secagem em ar com circulação forçada ($T_{bs}=30^\circ\text{C}$, $T_{bu}=20^\circ\text{C}$ e $v_{ar}=1,0$ m/s). Estes autores observaram que durante a fase funicular (1ª fase do período de taxa decrescente) o valor da difusividade para as amostras magras e gordas (teor de gordura $\geq 5,0\%$ b.u.) foi, respectivamente, $2,4 \times 10^{-10}$ m²/s e $1,1 \times 10^{-10}$ m²/s. Esse parâmetro foi aproximadamente 2,5 vezes menor durante a fase pendular (2ª fase).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Foram utilizadas mantas de lula da espécie *Loligo brasiliensis*, sendo os animais adquiridos frescos em entreposto pesqueiro no litoral paulista e transportados para Campinas-SP refrigerados em água do mar a +2°C, segundo recomendações de KE et alii (1991). Foram processados apenas os indivíduos classificados como tipo "0".

Os animais foram capturados no mês de abril de 1994, coincidindo com o final do ciclo de pesca de lula no litoral paulista (São Sebastião e Ilha Bela - SP). É importante observar que entre os meses de abril e dezembro existe muito pouca oferta de lula no mercado.

3.2 EQUIPAMENTO

O processo de defumação líquida foi conduzido em estufa com ventilação mecânica e temperatura controlada.

Os experimentos de secagem foram realizados em um secador tubular em ciclo fechado e em pressão atmosférica, com um leito fixo de sílica-gel instalado em série. O equipamento é constituído das seguintes partes:

- câmara tubular de secagem;
- leito de secagem de ar;
- sistema de ventilação;
- sistemas de medida.

A figura 3.1 mostra um desenho esquemático do secador e a figura 3.2 apresenta fotografias com detalhes do equipamento.

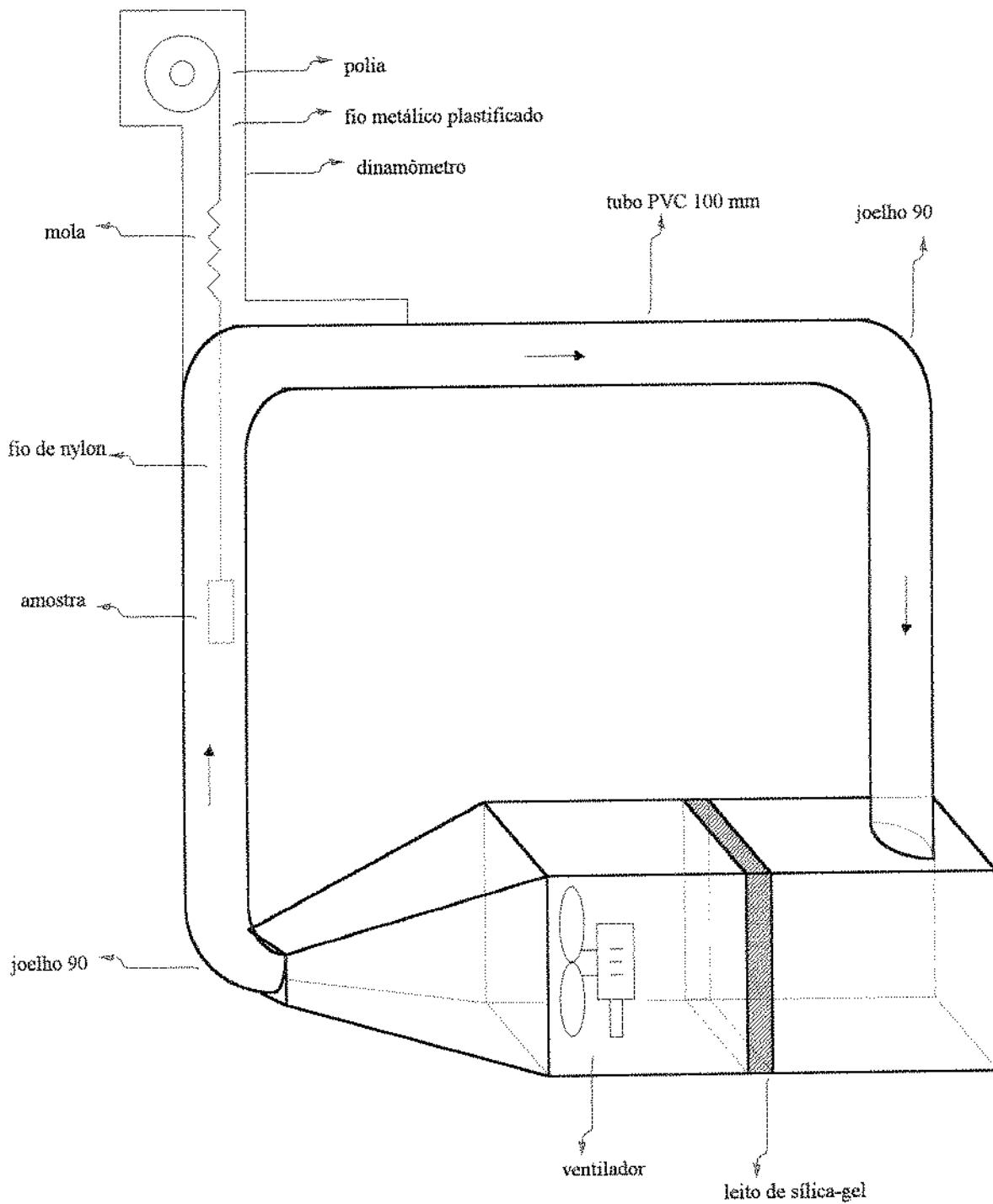


Figura 3.1 - Desenho esquemático do secador tubular

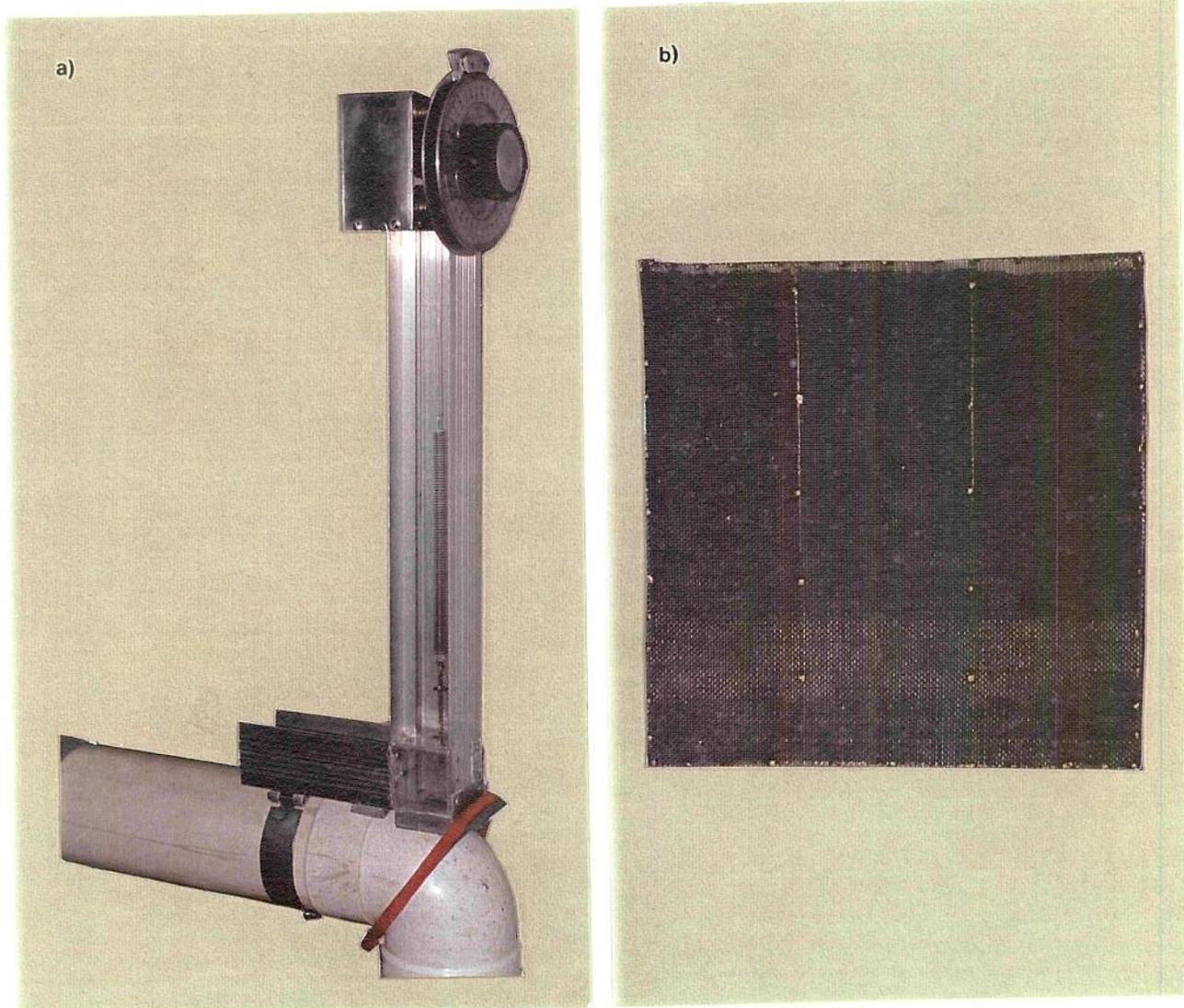


Figura 3.2 - Detalhes do dinamômetro (a) e do leito de sílica-gel (b)

3.2.1 Câmara tubular de secagem

Neste compartimento a amostra é pendurada através de um fio de nylon e submetida à secagem. A câmara é constituída por um tubo de PVC de 100 mm de diâmetro com visor de acrílico instalado na altura correspondente à localização da amostra. O secador foi projetado visando a secagem de apenas uma manta para cada corrida experimental.

3.2.2 Secagem do ar

O sistema de desumidificação do ar foi instalado próximo à sucção do ventilador. Utilizou-se um leito de partículas esféricas de sílica-gel empacotadas em uma cesta retangular construída com tela metálica de 16 mesh. A massa do leito é de 1,23 kg, quantidade 4,5 vezes superior à necessária para a adsorção de toda a água contida em uma amostra de 100 g de lula. O leito foi disposto transversalmente ao escoamento de ar, ocupando toda a área disponível para a circulação. A espessura total do leito é de 20 mm com área total de 850 cm².

A sílica-gel utilizada tem as seguintes propriedades físicas:

- capacidade de adsorção de água: 0.29 g água/g sílica-gel (T = 30°C);
- diâmetro das partículas: $4 \text{ mm} < d_p < 8 \text{ mm}$.

3.2.3 Sistema de ventilação

O escoamento do ar em ciclo fechado foi realizado através de um ventilador de quatro pás colocado no interior do secador, acoplado a um motor EBERLE 110V/60 Hz/1480 rpm.

Este sistema fornece uma vazão de ar cuja velocidade nas seções tubulares do equipamento é de 1,05 m/s, medida através de um anemômetro digital (Modelo LCA 6000, AIR FLOW Co.).

3.2.4 Sistemas de medida

i) Massa das amostras

Durante o ciclo de secagem, a massa da amostra foi periodicamente medida através de um dinamômetro previamente calibrado. Este sistema consiste em uma mola (tratada termicamente para evitar deformações mecânicas), cuja extremidade superior está conectada a um fio metálico plastificado com diâmetro de 0,45 mm, ligado diretamente a uma polia de 9 cm de diâmetro que permite o armazenamento do fio de forma semelhante a um carretel. A extremidade inferior da mola está conectada a uma haste metálica, que por sua vez está ligada a um fio de nylon com diâmetro de 0,20 mm. Este fio tem a função de conectar a amostra ao dinamômetro.

Na haste metálica foi fixado um disco concêntrico, que pode se deslocar desde o anteparo plástico até o orifício de entrada do secador (ver figura 3.3). Este disco deve ser mantido em contato com o anteparo, evitando a saída de ar do sistema. Como o diâmetro do anteparo é inferior ao do disco, a mola não poderá sofrer retração. Assim, o disco aplicará uma maior força sobre a parte inferior do anteparo à medida que a massa da amostra diminui.

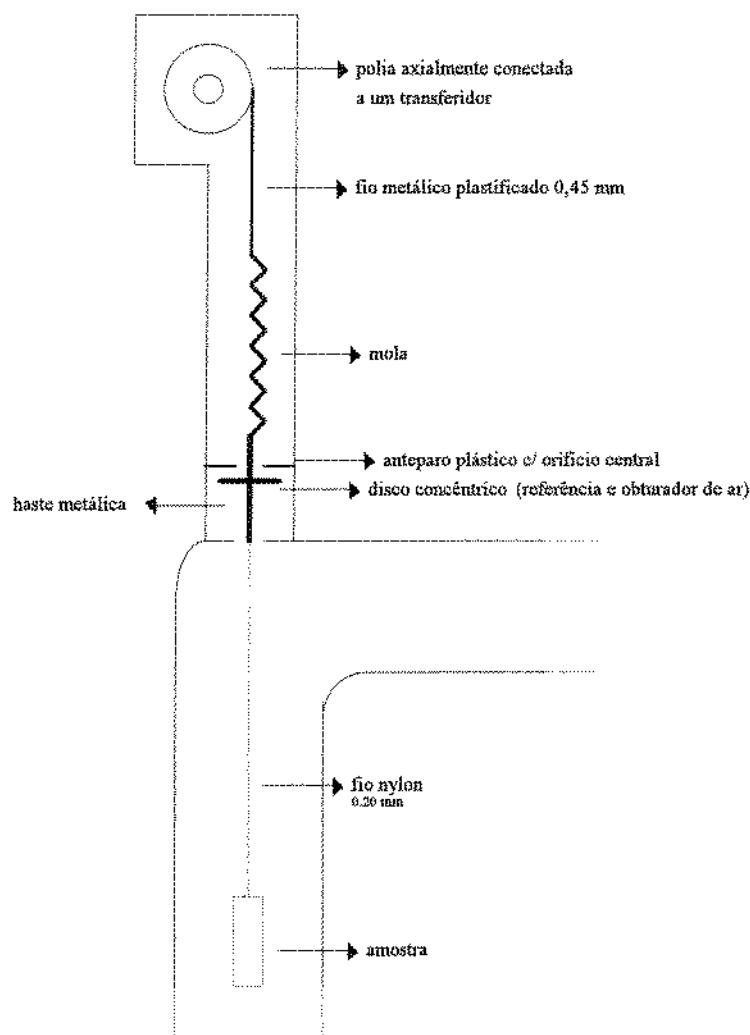


Figura 3.3 - Desenho esquemático do dinamômetro

No momento da leitura da massa da amostra, a polia deve ser girada manualmente no sentido horário com o objetivo do anel se desprender levemente do anteparo. Este será o ponto de leitura, realizada através do ângulo indicado em um transferidor fixado co-axialmente à polia. Durante a leitura, o ventilador deve estar desligado, reproduzindo as mesmas condições utilizadas na calibração do dinamômetro.

Este sistema é bastante rústico e simples de operar, fornecendo uma precisão de 0,1g.

ii) Medidas de temperatura

As temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido do ar no interior do secador e do músculo da lula durante a secagem foram medidas através de termopares de cobre-constantan.

Os termopares foram calibrados em banho termostatizado com precisão de 0,1°C com a utilização de um milivoltímetro digital com precisão de 0.001 mV.

As temperaturas de bulbo seco e a umidade relativa do ar no ambiente externo ao secador foram registradas continuamente durante todo o ciclo de secagem através de um psicrômetro.

3.3 METODOLOGIA

A figura 3.4 mostra o fluxograma do processo de fabricação de lula defumada e seca adotado no desenvolvimento experimental desse trabalho.

3.3.1 Processamento de lulas

As lulas foram evisceradas sem cortes abdominais, sendo os tentáculos e a cabeça descartados. Em seguida, as mantas foram despeladas a quente em água a 80-100 °C e lavadas com solução de cloreto de sódio, e em seguida em água, sendo submetidas a um congelamento rápido a -40°C em freezer tipo placa e estocadas a -18°C (KE et alii, 1991). O descongelamento das amostras foi realizado em períodos de 24 horas em ar na temperatura de 5°C, segundo recomendações de KE et alii (1991).

A figura 3.5 mostra a fotografia de uma manta de lula processada de acordo com o método descrito acima.

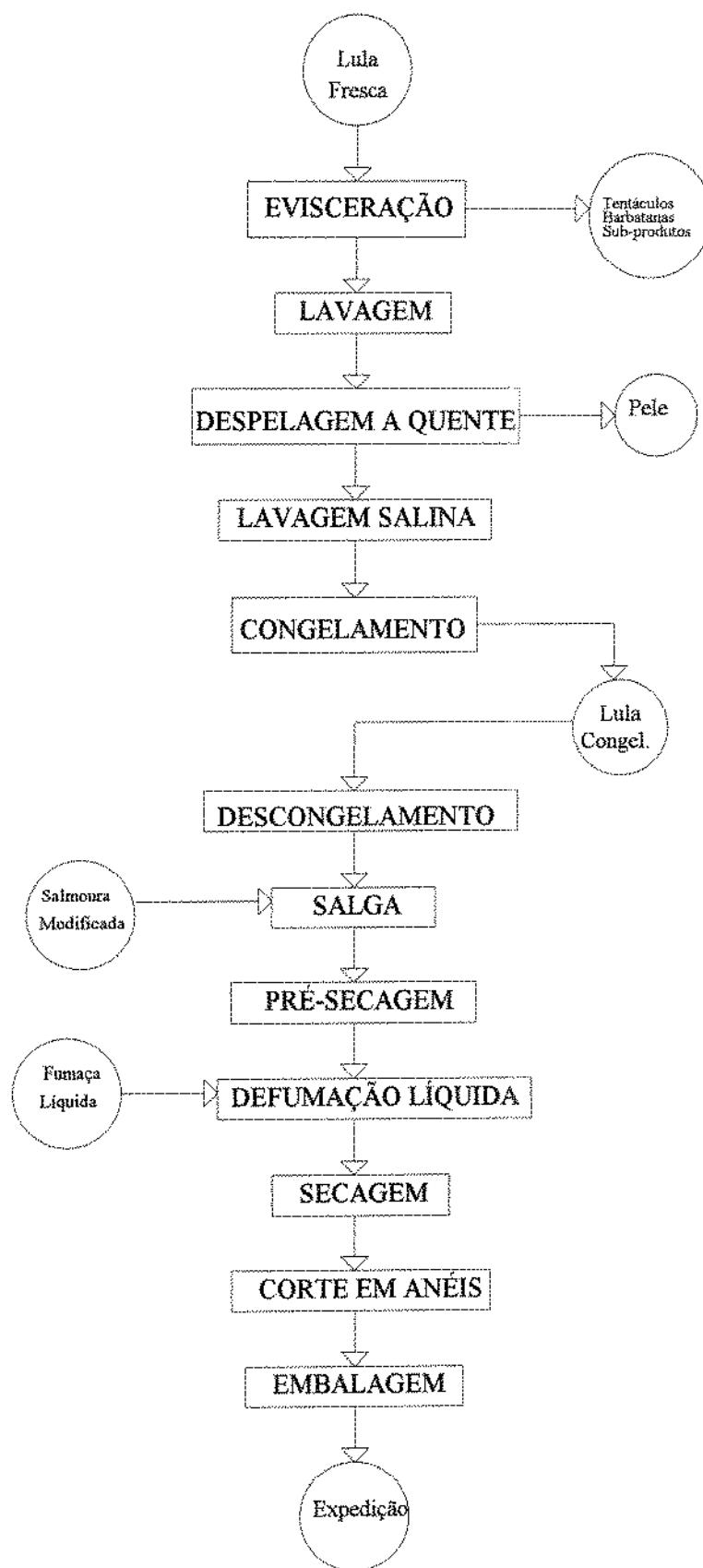


Figura 3.4 - Fluxograma do processo de fabricação de lula defumada e seca

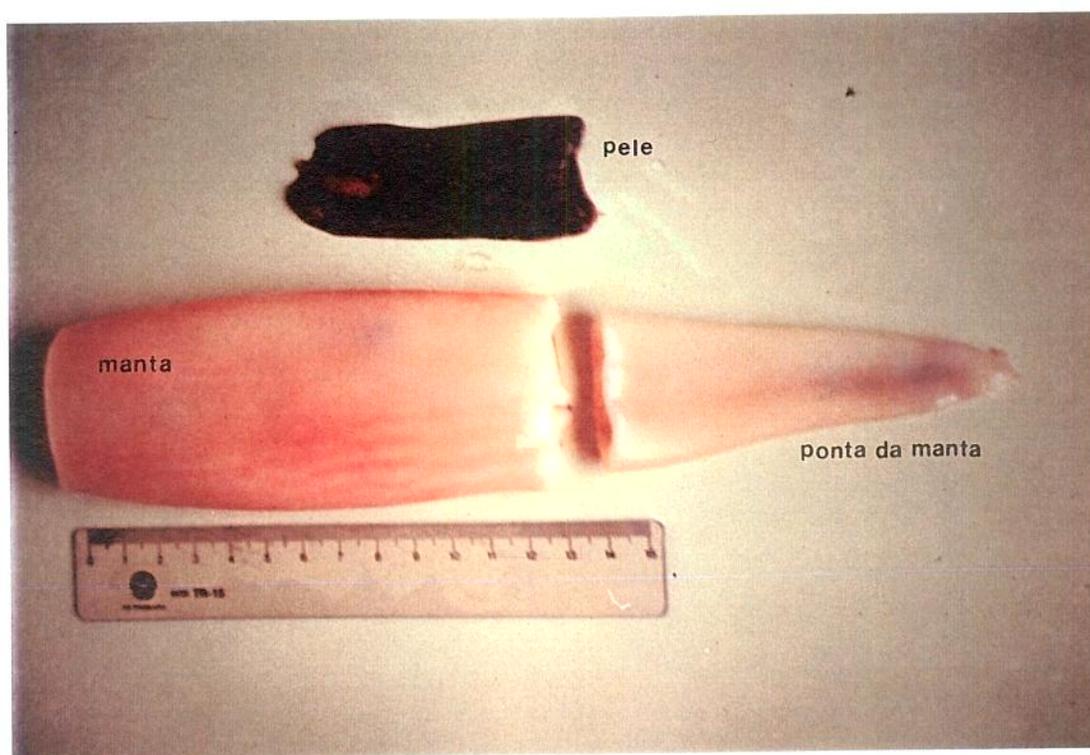


Figura 3.5 - Manta de lula antes dos processos de salga e defumação

3.3.2 Salga

As amostras descongeladas foram condicionadas em salmoura antes do processo de defumação, com a seguinte composição mássica:

- 4,5 % de sal refinado;
- 0,4 % de monoglutamato de sódio (MGS);
- 1,0 % de açúcar refinado;
- 0,2 % de fosfato de sódio dibásico;
- 0,1 % de citrato de sódio.

As amostras foram condicionadas por períodos de 20, 40, 60 e 120 minutos a 25°C, sendo a razão entre as massas de amostra e salmoura mantida em 1:4.

O objetivo de variar o tempo de condicionamento foi localizar o procedimento experimental capaz de fornecer um produto final seco (21% b.u.) e defumado com teor de NaCl de aproximadamente 4% p/p, valor considerado sensorialmente agradável para pescado seco (BERAQUET & MORI, 1984).

Observou-se que o condicionamento das amostras durante 20 minutos forneceu o melhor resultado (ver capítulo 5).

A análise quantitativa de NaCl nas amostras foi realizada pelo método de Mohr, descrito no Anexo 2.

Durante a salga foram utilizados ânions de alto poder de hidratação (fosfato de sódio dibásico e citrato de sódio), visando melhorar a maciez do produto após a rehidratação, segundo recomendações de KE et alii (1991).

3.3.3 Defumação líquida

As amostras salgadas foram submetidas a uma pré-secagem em estufa durante 20 minutos na temperatura de 60°C. Este procedimento visa a obtenção de uma superfície insaturada, possibilitando uma maior velocidade de difusão da fumaça líquida no músculo da lula.

A defumação líquida foi realizada por imersão da manta em solução do extrato a 40% (p/p) durante 30 segundos. Em seguida, as amostras defumadas foram submetidas a um tratamento térmico em duas etapas: (i) secagem a 60 °C durante 30 minutos e (ii) secagem a 70 °C durante 30 minutos.

3.3.4 Secagem

As amostras defumadas e tratadas termicamente foram submetidas à secagem em ciclo fechado.

As mantas com geometria cilíndrico-oca foram penduradas na câmara tubular de secagem com um filme plástico impermeável introduzido na sua cavidade e aderido à superfície interna do músculo. Este procedimento assegura a obtenção da condição de contorno impermeável na superfície interna ($r = a$).

A velocidade do ar no interior do secador foi mantida em 1,05 m/s, valor suficiente para considerar desprezível a resistência da película externa à transferência de massa (PINTO & TOBINAGA, 1994).

O encolhimento do material foi acompanhado pelas medidas inicial e final das dimensões das amostras com a utilização de um paquímetro.

Ao final do ciclo de secagem, a sílica-gel é desessorvida em estufa a 120 °C até peso constante. A utilização do leito construído com tela metálica facilita bastante esta operação.

A umidade das amostras foi analisada segundo método descrito no Anexo 2.

3.4 TRATAMENTO MATEMÁTICO

3.4.1 Cinética de secagem

A cinética de secagem deve ser expressa através da umidade adimensional (X/X_0) em função do tempo.

3.4.2 Período de taxa constante

O período de taxa constante pode ser identificado através da curva da taxa de secagem (dX/dt) em função do tempo. A ocorrência de uma função linear indicará a existência desse período.

3.4.3 Período de taxa decrescente com difusividade constante

A equação 2.4 foi resolvida analiticamente para o caso em que ocorre secagem apenas pela superfície externa da manta de lula com geometria cilíndrico-oca. Neste caso, o perfil de umidade resulta em:

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\pi J_1(\lambda_n a) J_0(\lambda_n b)}{\lambda_n [J_0^2(\lambda_n b) - J_1^2(\lambda_n a)]} \right) U(\lambda_n r) \exp(-D_{ef} \lambda_n^2 t) \right] \quad (3.1)$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\underline{\text{C.I.}} : t=0 \Rightarrow X = X_o$$

$$\underline{\text{C.C.1}} : r=a \Rightarrow \frac{\partial X}{\partial r} = 0$$

$$\underline{\text{C.C.2}} : r=b \Rightarrow X = X_c$$

$$\text{onde } U(\lambda_n r) = \lambda_n J_1(\lambda_n a) Y_o(\lambda_n r) - \lambda_n Y_1(\lambda_n a) J_o(\lambda_n r) \quad (3.2)$$

e λ_n são raízes positivas de:

$$J_1(\lambda_n a) Y_o(\lambda_n b) - Y_1(\lambda_n a) J_o(\lambda_n b) = 0 \quad (3.3)$$

A umidade média no volume da amostra pode ser calculada a partir da equação 3.1, resultando em:

$$\frac{\bar{X} - X_o}{X_o - X_c} = \frac{4}{(b^2 - a^2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left[\frac{J_1^2(\lambda_n a)}{\lambda_n^2 [J_1^2(\lambda_n a) - J_o^2(\lambda_n b)]} \right] \exp(-D_{ef} \lambda_n^2 t) \right\} \quad (3.4)$$

onde os autovalores são calculados pela equação 3.3. Os primeiros seis autovalores que satisfazem à equação 3.3 são dados no apêndice A, para valores de a e b tipicamente encontrados em lulas nacionais.

A equação 3.4 pode ser reescrita considerando-se apenas o primeiro termo da série, pois o valor de $(D_{ef} \lambda_n^2 t)$ para o segundo termo em diante é sempre muito maior do que o valor de $(D_{ef} \lambda_1^2 t)$. De forma análoga, o valor do parâmetro ψ (equação 3.5) é muito maior para o primeiro termo, permitindo desconsiderar a contribuição do segundo termo em diante. Estas simplificações representam um erro menor que 2% no valor do adimensional de umidade e permite que a equação 3.4 seja escrita na forma:

$$\frac{\bar{X} - X_o}{X_o - X_c} = \psi \exp(-\omega t) \quad (3.5)$$

$$\text{onde } \psi = \frac{4}{(b^2 - a^2)} \left[\frac{J_1^2(\lambda_1 a)}{\lambda_1^2 [J_1^2(\lambda_1 a) - J_o^2(\lambda_1 b)]} \right], \quad \omega = \lambda_1^2 D_{ef}$$

Assim, plotando-se $\left[\frac{\bar{X} - X_c}{X_o - X_c} \right]$ em função do tempo é possível a análise de todo o período

de taxa decrescente segundo um comportamento exponencial.

A curva de $\log \left[\frac{\bar{X} - X_c}{X_o - X_c} \right]$ em função do tempo permite a determinação do ponto de

transição entre as duas fases (funicular e pendular) do período de taxa decrescente e o cálculo das difusividades efetivas em cada uma dessas fases. Estes valores são úteis como referência para estimativas iniciais do valor de difusividade no modelo numérico que considera a difusividade efetiva dependente da umidade.

3.4.4 Período de taxa decrescente com difusividade dependente da umidade

Considerando a difusividade efetiva como uma função exponencial da umidade, como mostra a equação 2.10, foi possível a adimensionalização da equação 2.4 (com geometria cilíndrico-oca), colocando-a numa forma mais simples de ser utilizada numericamente. A simplificação foi realizada através da transformada de Kirchhoff (equação 2.12) e com a utilização das equações definidas na tabela 3.1, resultando na seguinte equação:

$$\frac{\partial S}{\partial F_o} = D \left(\frac{\partial^2 S}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial S}{\partial R} \right) \quad (3.6)$$

com as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\underline{\text{C.I.}} : t = 0 \quad , \quad F_o = 0 \quad ; \quad X = X_o \quad , \quad X^* = 1 \quad \Rightarrow \quad S(R, 0) = \frac{1}{k_2} (\exp k_2 - 1) \quad (3.7)$$

$$\underline{\text{C.C.1}} : r = a \quad , \quad R = \frac{a}{b} \quad ; \quad \frac{\partial X^*}{\partial r} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial R} \left(\frac{a}{b}, F_o \right) = 0 \quad (3.8)$$

$$\underline{\text{C.C.2}} : r = b \quad , \quad R = 1 \quad ; \quad X = X_c \quad , \quad X^* = 0 \quad \Rightarrow \quad S(1, F_o) = 0 \quad (3.9)$$

TABELA 3.1

Substituições utilizadas na transformação da equação 2.4

$$\begin{aligned}
 (1) \quad X^* &= \frac{X - X_c}{X_o - X_c} \\
 (2) \quad D_{ef_c}^* &= D_{ef_c} \exp(k_1 X_c) \\
 (3) \quad D &= \frac{D_{ef}(X)}{D_{ef_c}^*} \\
 (4) \quad F_o &= \frac{D_{ef_c}^* t}{b^2} \\
 (5) \quad k_2 &= k_1 (X_o - X_c) \\
 (6) \quad R &= \frac{r}{b} \\
 (7) \quad D_{ef}(X) &= D_{ef_c} \exp(k_1 X)
 \end{aligned}$$

A equação difusiva 3.6 pode ser resolvida numericamente pelo método explícito de diferenças finitas com a aplicação das equações 3.10 a 3.12 (equações aproximadas de diferenças, obtidas através de séries de Taylor truncadas) e através da equação de discretização 3.14, resultando na equação 3.15.

$$\frac{\partial S}{\partial F_o} = \frac{S_i^{t+1} - S_i^t}{\Delta F_o} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial R^2} = \frac{S_{i+1}^t - 2S_i^t + S_{i-1}^t}{(\Delta R)^2} \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial S}{\partial R} = \frac{S_{i+1}^t - S_i^t}{\Delta R} \quad (3.12)$$

$$D = (S_i^t k_2 + 1) \quad (3.13)$$

$$R_i = \frac{a}{b} + i \Delta R \quad \text{com } i=0,1,2,\dots,N \quad (3.14)$$

onde $i=0$ (superfície interna) $\Rightarrow R_o = \frac{a}{b}$
 $i=N$ (superfície externa) $\Rightarrow R_N = 1$

$$S_i^{t+1} = S_i^t + \frac{\Delta F_o}{(\Delta R)^2} (S_i^t k_2 + 1) \left[\left(1 + \frac{\Delta R}{(a/b + i \Delta R)} \right) S_{i+1}^t - \left(2 + \frac{\Delta R}{(a/b + i \Delta R)} \right) S_i^t + S_{i-1}^t \right] \quad (3.15)$$

onde i = espaço; t = tempo

Observa-se que o valor de S em $r = a$ é variável, sendo dado pela condição de contorno:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial R} \right|_{R=\frac{a}{b}} = 0 \quad (3.16)$$

Assim, para o cálculo de S_o^t , a partir da equação 3.15, torna-se necessário criar um valor fictício de S em $R_{-1} = a/b - \Delta R$, representado por S_{-1}^t . Reescrevendo a equação 3.12 para este caso:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial R} \right|_{R=\frac{a}{b}} = \frac{S_i^t - S_{-1}^t}{2\Delta R} \quad (3.17)$$

Unindo as equações 3.15 e 3.17, o valor de S_o^{t+1} pode ser calculado a partir da equação 3.18.

$$S_o^{t+1} = S_o^t + \frac{\Delta F_o}{(\Delta R)^2} (S_o^t k_2 + 1) \left[\left(1 + \frac{\Delta R}{(a/b)} \right) S_1^t - \left(2 + \frac{\Delta R}{(a/b)} \right) S_o^t + S_{-1}^t - 2\Delta R \left. \frac{\partial S}{\partial R} \right|_{r=a} \right] \quad (3.18)$$

Assim, discretizando o domínio da variável R em cinco intervalos (ver figura 3.6), o problema origina seis equações algébricas que devem ser resolvidas simultaneamente para um dado instante de tempo. Estas equações são obtidas pela aplicação da equação 3.15 nos pontos $R_i = a/b + i \Delta R$ para $i=1,2,3,4$ e aplicando-se a equação 3.18 ao ponto R_o (superfície interna). O valor de S na superfície externa é dado pela condição de contorno em $R=1$ (equação 3.9). A solução silmutânea destas equações fornece o valor da função desejada nestes pontos (nós).

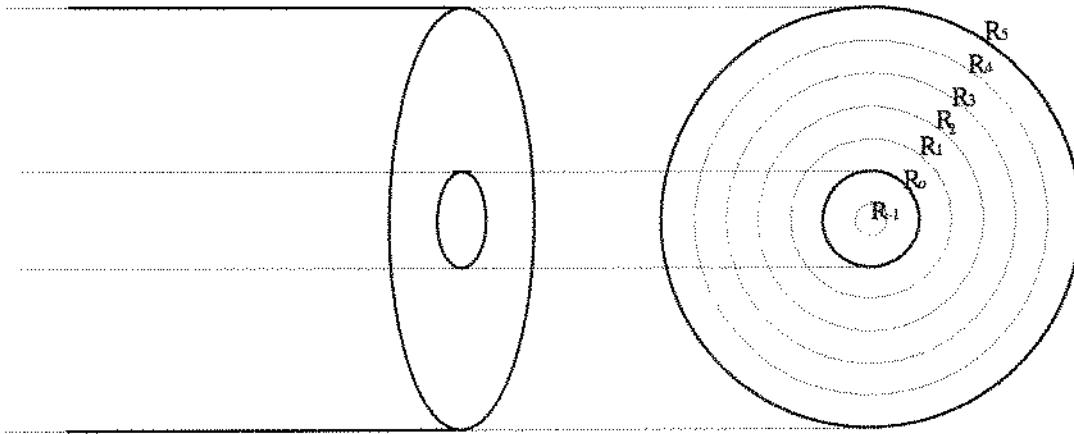


Figura 3.6 - Discretização radial da manta de lula tubular em cinco intervalos (seis nós)

Os valores de S_i , calculados pelas equações 3.15 e 3.18, permitem o cálculo de X^* a partir da aplicação das equações (2), (3) e (7) da tabela 3.1 na equação da transformada de Kirchoff (equação 2.12), resultando na equação 3.19.

$$X_i^* = \frac{\ln(k_2 S_i + 1)}{k_2} \quad (3.19)$$

A concentração adimensional X_i^* fornece o perfil interno de umidade, cuja medida experimental é bastante difícil de realizar. Assim, torna-se necessário definir uma relação que forneça a média da umidade no volume considerado, dada por:

$$\bar{X} = \frac{L}{V_i} \int_a^b X^* 2\pi r dr \quad (3.20)$$

onde $V_i = \int_a^b 2\pi L r dr \quad (3.21)$

Das equações (6) da tabela 3.1, 3.20 e 3.21, resulta:

$$\bar{X} = \frac{\int_{a/b}^1 X^* R dR}{\int_{a/b}^1 R dR} \quad (3.22)$$

O numerador da equação acima pode ser calculado numericamente utilizando o método de Newton-Cotes (MEDEIROS, 1992) para N=5 (cinco intervalos ou seis nós). A equação 3.22 fica na forma:

$$\bar{X} = \frac{5\Delta R b^2}{144(b^2 - a^2)} (19 R_0 X_0^* + 75 R_1 X_1^* + 50 R_2 X_2^* + 50 R_3 X_3^* + 75 R_4 X_4^* + 19 R_5 X_5^*) \quad (3.23)$$

Os parâmetros k_2 e De_f (implícitos na difusividade adimensional da equação 3.6) foram determinados pelo ajuste da equação 3.23 aos dados experimentais, através da minimização da função erro padrão dos resíduos, dada pela equação 3.24. Empregou-se o método **Simplex sequencial modificado** (FAN et alii, 1969; NELDER & MEAD, 1965), cujo critério de parada foi a obtenção de um desvio padrão menor que 10^{-8} entre os valores do erro padrão dos resíduos nos três vértices do simplex triangular. A ordem de grandeza do parâmetro De_f obriga o uso de uma discretização do número de Fourier em intervalos muito pequenos ($\Delta F_0 = 10^{-5}$). O apêndice B mostra o algoritmo do programa utilizado no ajuste.

$$E = \frac{1}{X_0} \left\{ \sum_{i=1}^{p-1} \frac{1}{p} \left[\left(\frac{\bar{X}_{calc}^*(i) - X_e}{X_0 - X_e} \right)^2 - \left(\frac{X_{exp}(i) - X_e}{X_0 - X_e} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (3.24)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Os resultados obtidos estão apresentados em tabelas e gráficos no final desse capítulo.

4.1 DESCONGELAMENTO

A variação de massa das amostras após o descongelamento é apresentada na tabela 4.1.

4.2 SALGA E DEFUMAÇÃO

Os teores de sal nas amostras submetidas ao condicionamento em salmoura por diferentes períodos de tempo, seguida de defumação e secagem, são apresentadas na tabela 4.2.

A variação de massa das amostras após a salga por 20 minutos é apresentada na tabela 4.3.

4.3 SECAGEM

4.3.1 Curvas de secagem

Foram realizadas três corridas experimentais de secagem, cada uma com duração de setenta horas, monitoradas em intervalos de sessenta minutos até a trigésima primeira hora. O equipamento permite apenas o processamento de uma manta tubular para cada corrida. Assim, os resultados relativos à secagem não são acompanhados de desvio padrão, pois as corridas não foram realizadas ao mesmo tempo. Este procedimento satisfaz ao objetivo principal deste trabalho, que é o de validar os modelos propostos. A figura 4.1 mostra as curvas experimentais de secagem, expressa através da umidade adimensional na forma $(X-X_e)/(X_o-X_e)$ em função do tempo.

Observou-se que durante a corrida 1 a manta de lula sofreu deformação na sua geometria cilíndrico-oca, promovendo pontos de descolamento da manta do filme plástico. Esta deformação permitiu a passagem de ar entre o filme e a superfície interna da manta, provocando secagem pelas partes interna e externa da manta. Este problema foi resolvido nas corridas 2 e 3, onde a geometria das amostras se manteve inalterada, com excelente aderência ao filme plástico. Desta forma, todos os dados apresentados nas seções e capítulos seguintes, relativos às corridas experimentais de secagem, referem-se à corrida 2, cujo resultado foi repetido com fidelidade pela corrida 3.

A figura 4.2 mostra a curva experimental de cinética de secagem de manta de lula salgada e defumada com geometria cilíndrico-oca com a superfície interna isolada. A ordenada do gráfico expressa a umidade adimensional dada por (X/X_0) .

A tabela 4.4 apresenta o valor da umidade inicial e da umidade de equilíbrio da manta de lula utilizada no experimento. O valor de X_0 foi obtido pela medida da umidade da amostra mantida no secador até massa constante ($\cong 70$ horas).

4.3.2 Período de taxa constante

A figura 4.3 mostra a curva da taxa de secagem (dX/dt) em função do tempo, calculada a partir da derivada da equação 3.5 ajustada aos dados experimentais. A inexistência de um trecho constante indica que a manta de lula salgada e defumada não apresenta período de taxa constante.

4.3.3 Período de taxa decrescente

A figura 4.4 apresenta uma curva experimental de secagem, cuja ordenada expressa a umidade adimensional na forma $\frac{\bar{X} - X_c}{X_0 - X_c}$.

O ponto de transição entre as fases funicular e pendular do período de taxa decrescente não foi possível de ser localizado através da figura 4.5 $[\log \left[\frac{(\bar{X} - X_c)}{(X_0 - X_c)} \right]]$ vs. tempo].

A tabela 4.5 mostra os valores dos parâmetros envolvidos no ajuste exponencial da equação 3.5, resultante da solução analítica considerando a difusividade efetiva constante.

Observa-se que o parâmetro ψ , mostrado na tabela 4.5, depende dos valores de \underline{a} e \underline{b} medidos na manta da lula. Estes valores são diferentes nas fases inicial e final do ciclo de secagem, em função do encolhimento radial. Assim, os valores de \underline{a} e \underline{b} adotados no cálculo de ψ devem estar dentro dessa faixa de variação, apresentada na tabela 4.6. A figura 4.6 mostra o valor de ψ calculado para diferentes valores do raio externo, mantendo o valor de $a=1,97$ cm. Os valores de \underline{a} e \underline{b} correspondentes a $\psi=0,977$ (valor obtido através do ajuste exponencial) determinará o valor do autovalor $[\lambda_1 = f(a, b)]$ necessário ao cálculo da difusividade efetiva a partir do parâmetro ω (tabela 4.5).

A tabela 4.7 apresenta o valor da difusividade efetiva para a água no músculo de lula salgada e defumada, calculada através do parâmetro ω obtido pelo ajuste exponencial da equação 3.5.

A figura 4.7 apresenta a curva de secagem calculada através da equação 3.5, utilizando os parâmetros apresentados na tabela 4.5.

Na tabela 4.8 estão apresentados os valores dos parâmetros k_2 e D_{ef} do modelo difusivo que considera a difusividade efetiva dependente da umidade. O ajuste paramétrico foi realizado pela minimização da função erro padrão dos resíduos, entre os pontos simulados e os dados experimentais, através do método Simplex sequencial modificado.

A figura 4.8 mostra a curva de secagem calculada através da equação 3.23, resultante da solução numérica da equação de difusão, considerando a difusividade efetiva como uma função exponencial da umidade.

A figura 4.9 compara os ajustes obtidos pelas equações 3.5 (solução analítica com $D_{ef} = \text{cte}$) e 3.23 (solução numérica com $D_{ef} = f(X)$) aos dados experimentais.

4.4 Propriedades psicrométricas do ar durante a secagem

A figura 4.10 mostra os valores de algumas propriedades psicrométricas do ar do ambiente externo e do interior do secador durante o processo de secagem.

4.5 Anisotropia do material

A tabela 4.9 mostra a redução percentual nas dimensões da manta de lula com geometria cilíndrico-oca após o processo de secagem.

A variação da área externa da manta de lula depois do processo de secagem é mostrada na tabela 4.10.

TABELA 4.1

Valor médio da redução percentual de massa após o descongelamento

Redução média (%)	Desvio padrão *
12,91	4,70

(*) relativo a seis observações

TABELA 4.2

Teor de NaCl e umidade nas amostras salgadas, defumadas e secas para diferentes tempos de salga

Tempo de Salga	Umidade (b.u.) (%) *	Umidade (b.s.) (g água/g s.s.) *	Teor de NaCl (%) *	Cinzas (%) **
20 minutos	18,97±0,13	0,2341±0,0204	4,27±0,17	8,59±0,20
40 minutos	21,00±0,15	0,2658±0,0433	5,31±0,16	10,19±0,11
1 hora	22,29±0,55	0,2868±0,0605	6,72±0,18	12,51±0,21
2 horas	21,90±0,15	0,2804±0,0764	8,96±0,25	15,84±0,19

Obs: umidade da amostra in natura : 81,05±0,75 % (b.u.) e 4,2770±0,0524 g /g s.s.
cinzas na amostra in natura: 0,536±0,018 %

(*) amostras defumadas e secas em estufa com circulação forçada conforme item 3.3.3
(**) em relação à massa de sólido seco

TABELA 4.3

Valor médio do aumento de massa após a salga

Aumento médio (%)	Desvio padrão*
7,97	0,78

(*) relativo a seis observações

TABELA 4.4

Valores das umidades inicial e de equilíbrio da manta de lula salgada e defumada

Umidade inicial (X_0)*		Umidade de equilíbrio (X_e)	
b.s. (g água/g s.s)	b.u. (%)	b.s. (g água/g s.s)	b.u. (%)
2,74	73,3	0,148	12,7

(*) umidade da amostra alimentada no secador após os processos de salga e defumação
 obs: a manta "in natura" descongelada apresentou umidade de 81,8% (b.u.) ou 4,4922 g água/g s.s.

TABELA 4.5

Valores dos parâmetros envolvidos no ajuste exponencial da equação 3.5

ψ	ω	r^2
0,977	0,107	0,9992

TABELA 4.6

Valores médios dos raios interno e externo nas fases inicial e final do ciclo de secagem (*)

Raio (cm)	Lula salgada e defumada	Lula seca
Interno (a)	1,98±0,05	1,96±0,07
Externo (b)	2,30±0,07	2,10±0,07

(*) valores relativos a seis medidas realizadas em diferentes pontos da manta de lula estudada

TABELA 4.7

Valor da difusividade efetiva calculada a partir do ajuste exponencial da equação 3.5

Difusividade efetiva (m ² /s)
1,09x10 ⁻¹⁰

obs) autovalor utilizado no cálculo: $\lambda_1 = 5,2200 \text{ cm}^{-1}$

TABELA 4.8

Valores dos parâmetros k_2 e D_{ef} do modelo difusivo que considera D_{ef} dependente da umidade

k_2 (g/g)	D_{ef} (m ² /s)	Erro padrão* (%)
0,275	7,61x10 ⁻¹¹	1,28

(*) erro padrão dos resíduos entre os pontos calculados pelo modelo e os dados experimentais

TABELA 4.9

Redução nas dimensões da manta de lula durante o processo de secagem ($X_f/X_o=0,054$)

Redução média percentual (%)*		
Comprimento	Espessura do cilindro	Diâmetro externo
12,42 ± 3,92	42,51 ± 10,02	10,07 ± 2,64

(*) relativa a três amostras

TABELA 4.10

Redução média da área externa da manta após a secagem

Redução média (%)*
21,25 ± 3,85

(*) para lula seca com $X_f/X_o=0,054$ relativo a três amostras

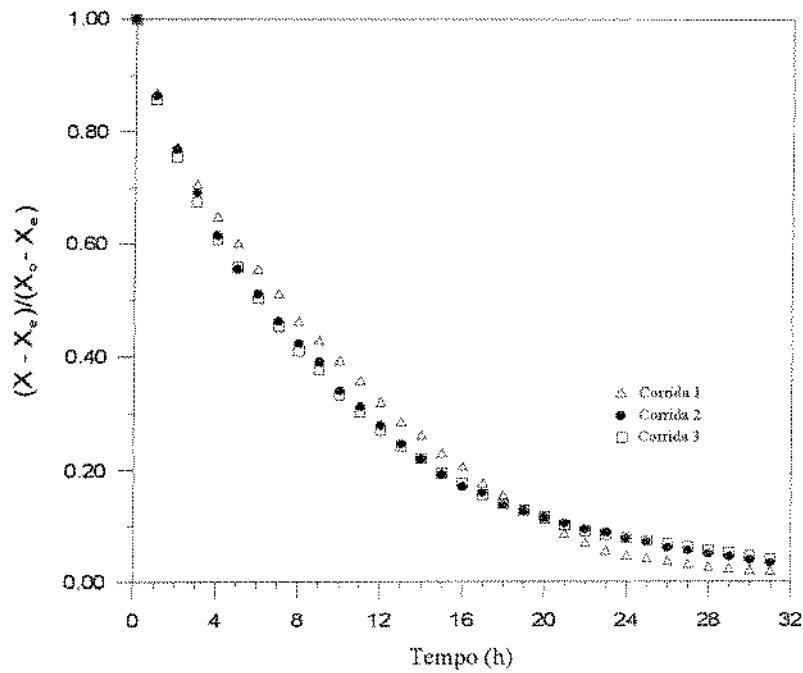


Figura 4.1 - Umidade adimensional em função do tempo para a secagem de manta de lula salgada e defumada com geometria cilíndrico-oca

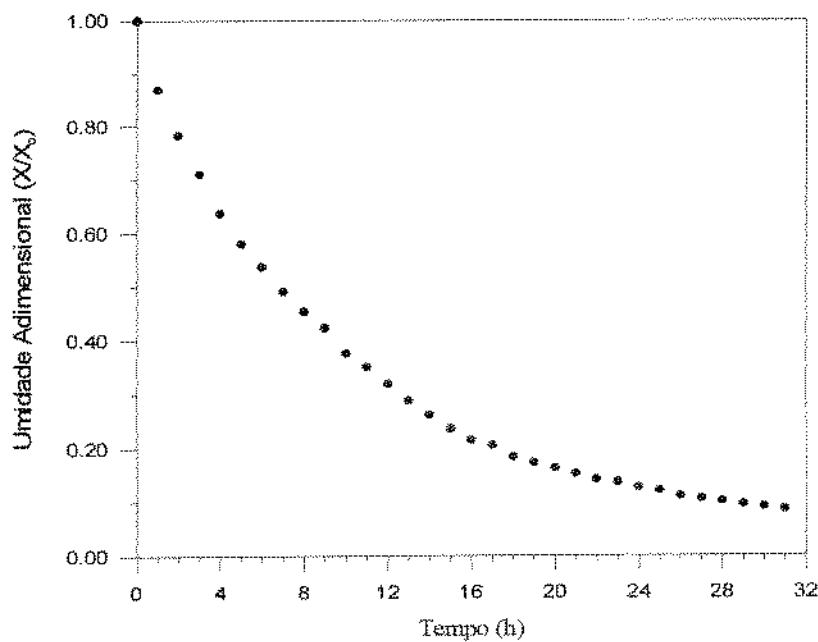


Figura 4.2 - Umidade adimensional em função do tempo para a secagem de manta de lula salgada e defumada (corrida 2)

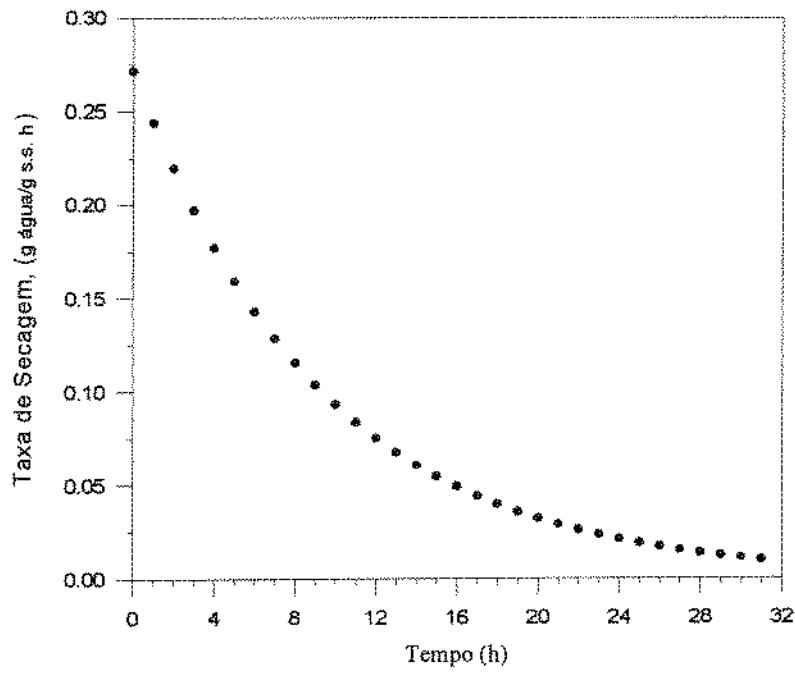


Figura 4.3 - Taxa de secagem de manta de lula salgada e defumada

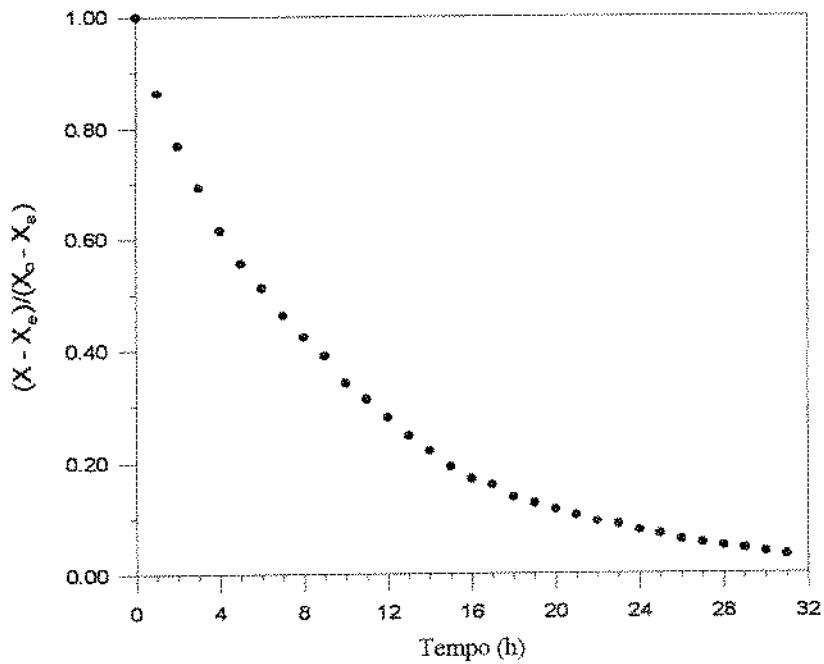


Figura 4.4 - Umidade adimensional em função do tempo para a secagem de manta de lula salgada e defumada

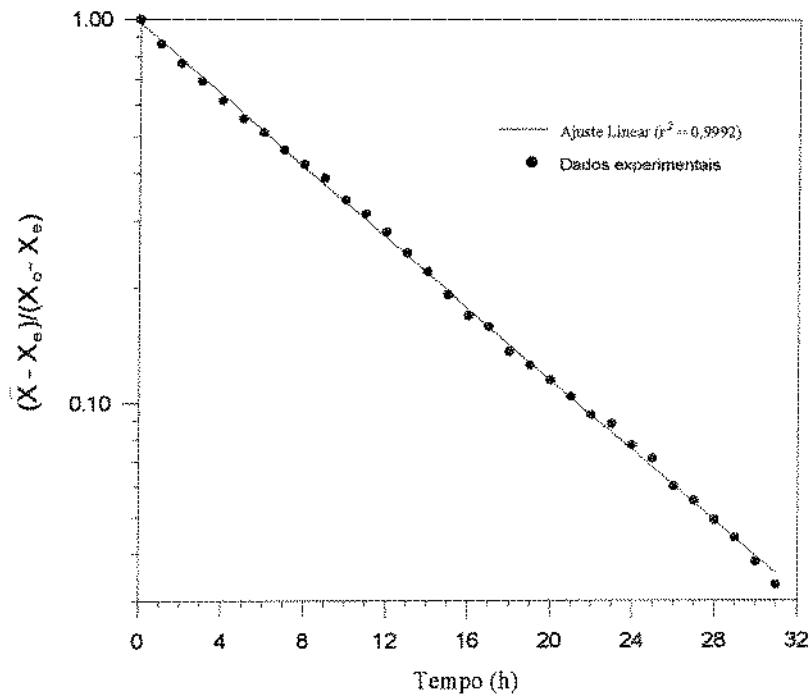


Figura 4.5 - Umidade adimensional (logarítmica) em função do tempo para a secagem de manta de lula salgada e defumada

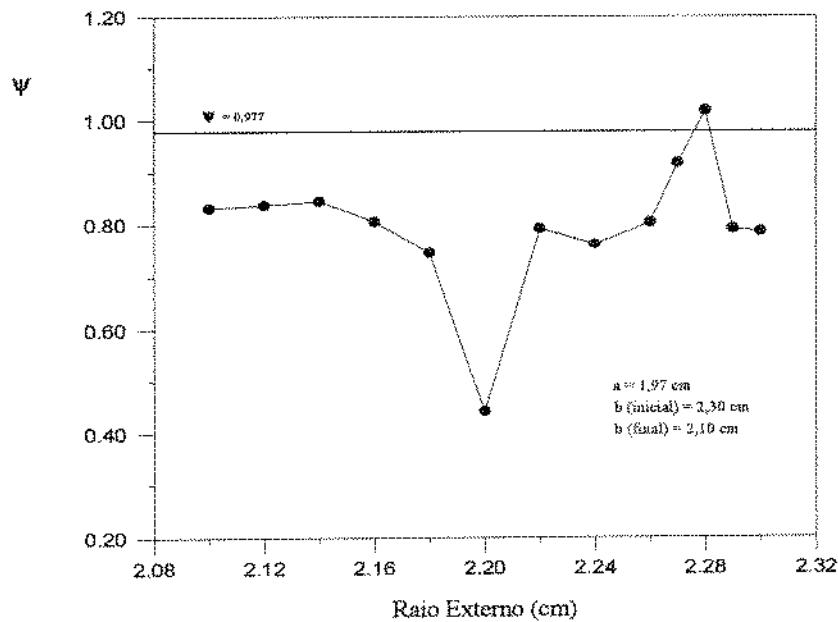


Figura 4.6 - Valores do parâmetro ψ em função do raio externo mantendo $a = 1,97$ cm

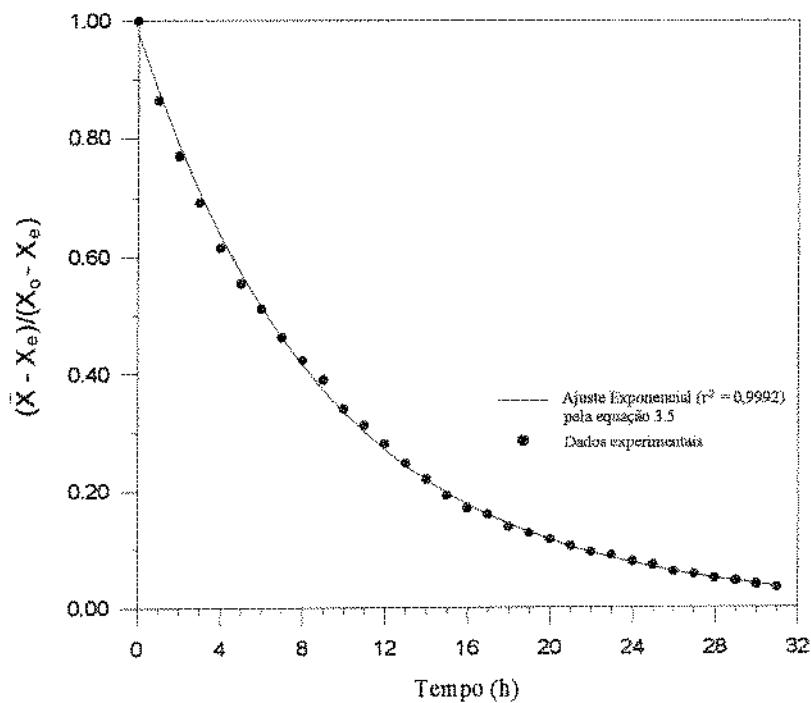


Figura 4.7 - Ajuste da equação resultante da solução analítica com $D_{ef} = cte$ aos dados experimentais de secagem

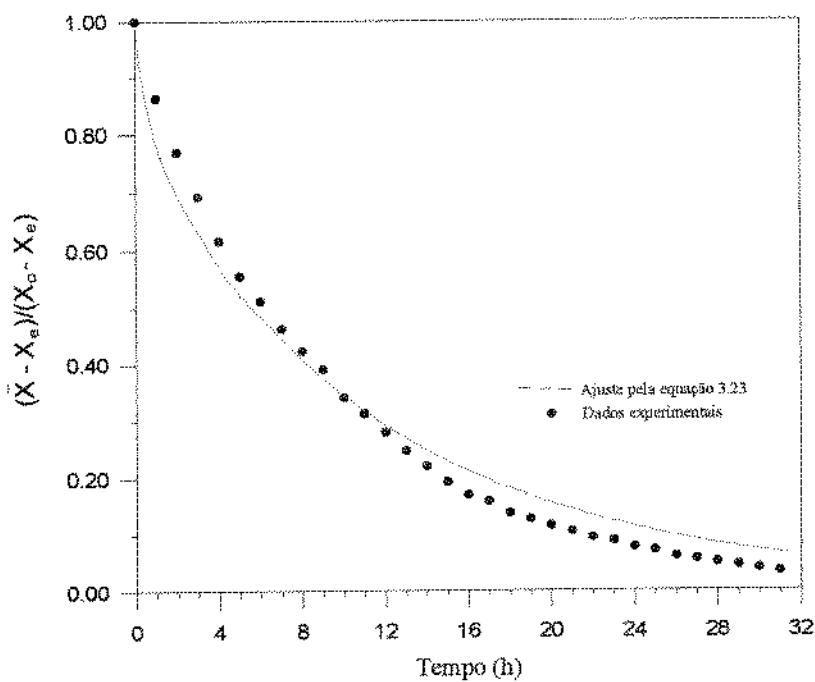


Figura 4.8 - Ajuste da equação resultante da solução numérica com $D_{ef} = f(X)$ aos dados experimentais de secagem

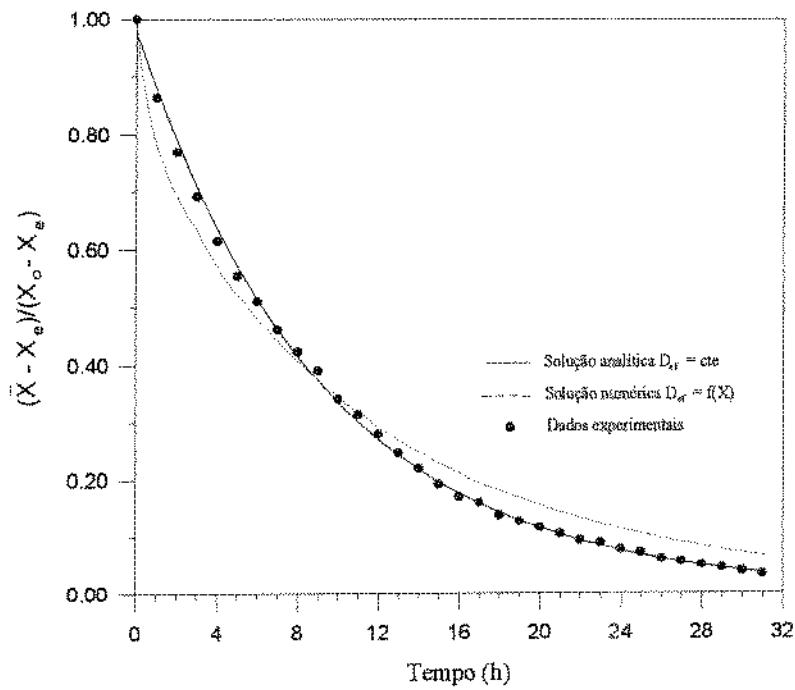


Figura 4.9 - Ajuste das equações 3.5 e 3.23 aos dados experimentais de secagem

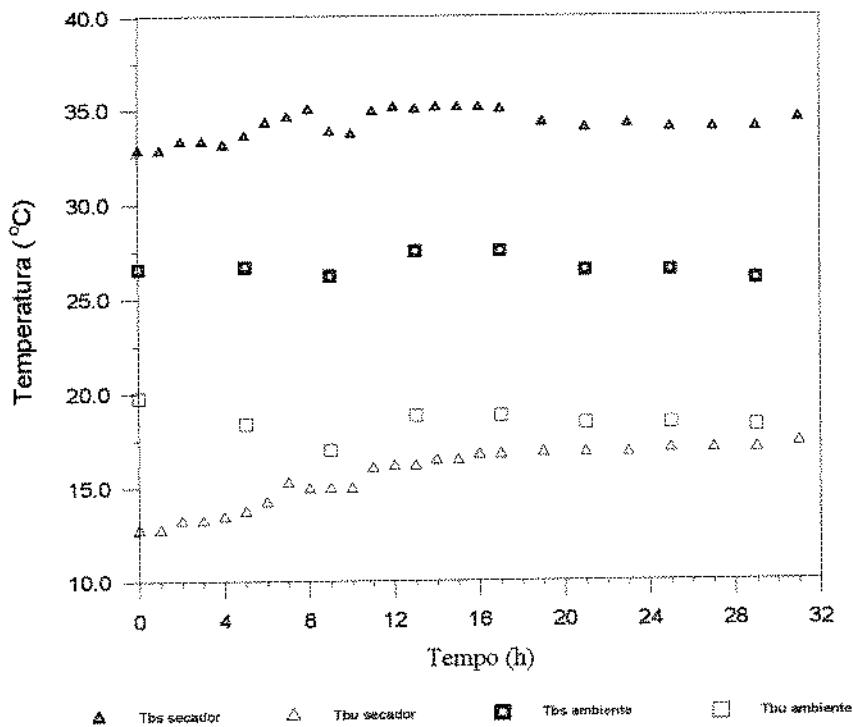


Figura 4.10 - Temperaturas de bulbo seco e úmido durante o processo de secagem

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO

5.1 DESCONGELAMENTO, SALGA E DEFUMAÇÃO

A exudação de água durante o descongelamento foi responsável por uma redução média de $12,91 \pm 4,70$ % na massa das mantas de lula.

De acordo com a tabela 4.2, observa-se que o tempo de condicionamento de 20 minutos das amostras em salmoura é adequado para a obtenção de um produto defumado e seco com concentração de NaCl em torno de 4% p/p. Esta operação promove um aumento médio na massa das amostras de $7,97 \pm 0,78$ %. A variação do teor de NaCl nas amostras em função do tempo de condicionamento apresentou um comportamento linear ($r^2=0,9909$) na faixa de tempo estudada.

5.2 SECAGEM

A utilização de uma folha espessa de transparência para retroprojeter enrolada no formato de um tubo e introduzida na cavidade da manta apresentou um bom desempenho na impermeabilização da superfície interna da manta de lula. Para evitar o descolamento da manta em relação ao filme plástico (corrida 1 - figura 4.1) deve-se circundar a manta perifericamente com um fio de nylon nas suas duas extremidades e no centro.

Observa-se a inexistência de uma fase constante na figura 4.3, indicando que não há período de taxa constante durante a secagem de manta de lula salgada e defumada. Este comportamento deve-se ao fato de que durante a defumação as mantas são tratadas termicamente em estufa, conduzindo à insaturação da superfície do músculo. Assim, o período de taxa constante poderia ocorrer durante este processo no interior da estufa.

A tabela 4.4 mostra que a manta salgada e defumada apresenta uma umidade de 73,3% (b.u.) ou 2,74 g água/g sól. seco antes do processo de secagem. Este valor é bastante inferior ao apresentado pela manta *in natura*, que é de 81,8% (b.u.) ou 4,4922 g água/g sól. seco. A umidade de equilíbrio, após setenta horas de secagem, é de 12,7% (b.u.) ou 0,148 g água/g sól. seco.

Não foi possível localizar a transição entre as fases funicular e pendular do período de taxa decrescente. A curva da figura 4.5 apresentou uma relação linear ($r^2=0,9992$) entre a umidade adimensional (logaritmizada) e o tempo de secagem, indicando um valor constante para o coeficiente angular da reta.

A partir da tabela 4.6, observa-se que houve encolhimento na espessura da manta sem redução significativa do raio interno. Assim, foi possível manter constante o valor do raio interno no cálculo de ψ , mostrado na figura 4.6. O valor do raio externo sofreu variação de 2,10-2,30 cm. De acordo com a figura 4.6, os valores característicos de \underline{a} e \underline{b} ajustados ao coeficiente $\psi = 0,977$ são, respectivamente, 1,97 cm e 2,28 cm. Estes valores resultam em um autovalor de $5,2200 \text{ cm}^{-1}$, valor utilizado no cálculo da difusividade efetiva a partir do parâmetro ω .

O ajuste exponencial da equação 3.5 aos dados experimentais apresentou um coeficiente de correlação de 0,9992, mostrando-se totalmente adequado (figura 4.7). Assim, a equação resultante da solução analítica do modelo de difusão para secagem, considerando a difusividade efetiva constante e adotando-se a aproximação apresentada no capítulo 3, equação 3.5, com D_{ef} e λ dados na tabela 4.7, pode ser escrita na forma:

$$\frac{\bar{X} - X_e}{X_o - X_e} = 0,977 \exp(-0,107 t) \quad [t] = \text{horas} \quad (5.1)$$

A curva de secagem calculada através da equação 3.23, utilizando os parâmetros apresentados na tabela 4.8, resultou em um erro padrão dos resíduos de 1,28 % em relação à curva experimental. Este ajuste forneceu uma taxa de secagem superestimada (figura 4.8) nos instantes iniciais, comum quando se utiliza a condição de contorno $X=X_e$ em $r=b$. Esta condição admite uma variação instantânea na umidade da superfície externa da lula de X_o para X_e , o que não corresponde à realidade. As equações resultantes da solução numérica ($N=5$) do modelo difusivo de secagem, considerando a difusividade efetiva dependente da umidade, são:

$$S_o^{t+1} = S_o^t + \frac{\Delta F_o}{(\Delta R)^2} (S_o^t k_2 + 1) \left[\left(1 + \frac{\Delta R}{(a/b)} \right) S_1^t - \left(2 + \frac{\Delta R}{(a/b)} \right) S_o^t + S_1^t - 2\Delta R \left. \frac{\partial S}{\partial R} \right|_{r=a} \right] \quad (5.2)$$

$$S_i^{t+1} = S_i^t + \frac{\Delta F_o}{(\Delta R)^2} (S_i^t k_3 + 1) \left[\left(1 + \frac{\Delta R}{(a/b + i \Delta R)} \right) S_{i+1}^t - \left(2 + \frac{\Delta R}{(a/b + i \Delta R)} \right) S_i^t + S_{i-1}^t \right] \quad (5.3)$$

para $i = 1,2,3,4$

onde $S_i^o(R, 0) = \frac{1}{k_2} (\exp k_2 - 1)$
 $S_5^t = 0$

sendo a umidade adimensional calculada por:

$$X_i^* = \frac{\ln(k_2 S_i + 1)}{k_2} \quad i=1, \dots, 6 \quad (5.4)$$

$$\bar{X}^* = \frac{5\Delta R b^2}{144(b^3 - a^2)} (19 R_0 X_0^* + 75 R_1 X_1^* + 50 R_2 X_2^* + 50 R_3 X_3^* + 75 R_4 X_4^* + 19 R_5 X_5^*) \quad (5.5)$$

A difusividade efetiva pode ser escrita como uma função exponencial da umidade na forma (tabela 4.8):

$$D_{ef} = 7,61 \times 10^{-11} \exp(0,106 X) \quad [D_{ef}] = m^2/s \quad (5.6)$$

A figura 5.1 mostra o comportamento exponencial da difusividade efetiva em função da umidade, de acordo com a equação 5.6.

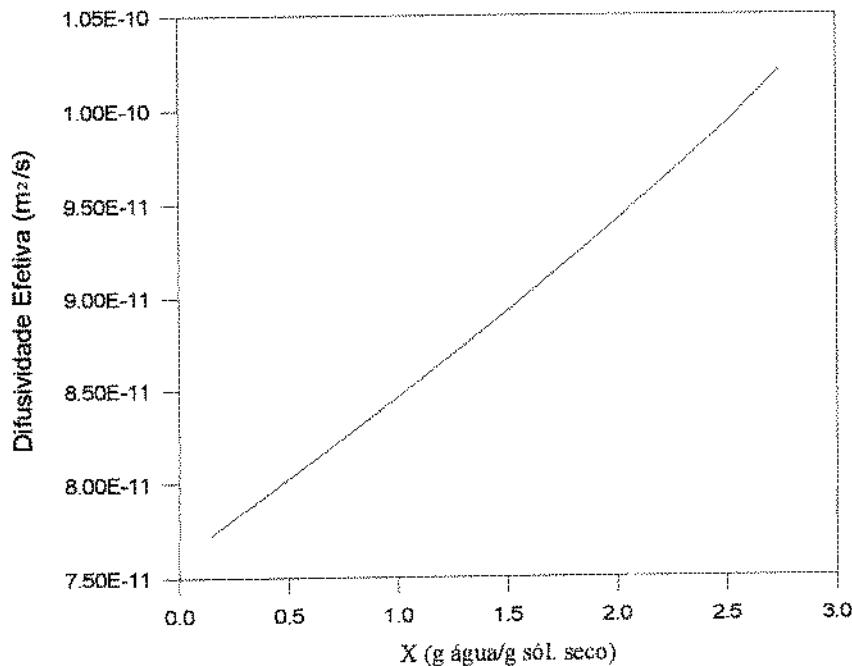


Figura 5.1 - Comportamento exponencial da difusividade efetiva em função da umidade

5.3 PROPRIEDADES PSICROMÉTRICAS DO AR DURANTE A SECAGEM

A secagem foi conduzida com temperatura de bulbo seco no interior do secador de $34,3 \pm 1,0$ °C e temperatura de bulbo úmido de $15,7 \pm 1,7$ °C (umidade relativa de $9,1 \pm 3,9$ %), valores praticamente constantes.

A temperatura da amostra apresentou valores idênticos à temperatura de bulbo úmido do ar de secagem apenas nas duas primeiras horas de secagem, atingindo rapidamente a temperatura de bulbo seco do ar, pois a espessura da manta é muito pequena. Desta forma, conclui-se que a secagem realizada pode ser considerada um processo isotérmico. A massa do leito de sílica-gel utilizada foi suficiente para manter a umidade relativa no interior do secador praticamente constante, dispensando a operação de troca do leito.

5.4 ANISOTROPIA DO MATERIAL

As amostras de manta de lula cilíndrico-oca apresentaram uma forte anisotropia no encolhimento durante a secagem ($X_t/X_o=0,054$). A espessura do cilindro sofreu uma redução de $42,51 \pm 10,02$ %, enquanto que o diâmetro externo e o comprimento sofreram reduções de, respectivamente, $10,07 \pm 2,64$ % e $12,42 \pm 3,92$ %.

A área externa sujeita à secagem sofreu uma redução de $21,25 \pm 3,85$ % durante o processo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A partir dos métodos descritos no capítulo 4 e dos resultados discutidos no capítulo 5, podem ser destacadas as seguintes conclusões:

- 1) O processo de descongelamento provocou uma redução de $12,91 \pm 4,70$ % na massa das amostras, enquanto o processo de salga provocou um aumento de $7,97 \pm 0,78$ %.
- 2) O processo de defumação líquida, utilizando extrato vegetal de noqueira, se mostrou bastante eficiente quanto à aparência final do produto seco, além da simplicidade de aplicação.
- 3) O tempo de condicionamento de 20 minutos das amostras em salmoura é adequado para a obtenção de um produto defumado e seco (umidade de 18,97% b.u.) com concentração de NaCl de $4,27 \pm 0,17$ %, valor considerado sensorialmente agradável para pescado seco (BERAQUET & MORI, 1984).
- 4) Não foi possível identificar o ponto de transição entre as fases funicular e pendular do período de taxa decrescente a partir da figura 4.5, possivelmente devido à formação de poros no músculo provocado pelo cozimento ocorrido durante os processos de pré-secagem e defumação.
- 5) Observou-se um comportamento anisotrópico do músculo da manta no encolhimento durante a secagem, sendo que a espessura do cilindro oco apresentou redução maior. O encolhimento radial na espessura da manta tubular estudada provocou uma redução no raio interno de $1,98 \pm 0,05$ cm para $1,96 \pm 0,07$ cm e no raio externo de $2,30 \pm 0,07$ cm para $2,10 \pm 0,07$ cm. Como o cálculo da difusividade efetiva, a partir do parâmetro ω , depende do valor do primeiro autovalor e este depende dos valores de a e b , deve-se identificar os valores característicos dos raios interno e externo, dentro da faixa de variação durante o encolhimento, que satisfaça ao valor do coeficiente ψ determinado pelo ajuste exponencial.
- 6) O modelo difusivo de secagem, que considera a difusividade efetiva constante, ajustou os dados experimentais com coeficiente de correlação de 0,9992, mostrando-se totalmente adequado. A equação resultante da solução analítica, ajustada exponencialmente, é dada pela equação 5.1. O valor da difusividade efetiva é de $1,09 \times 10^{-10}$ m²/s.

7) O modelo difusivo de secagem, que considera a difusividade efetiva uma função exponencial da umidade, ajustou os dados experimentais com um erro padrão dos resíduos de 1,28 %. Observou-se um afastamento da curva calculada pelo modelo em relação à curva experimental, superestimando a taxa de secagem nos instantes iniciais e subestimando-a a partir da décima hora de secagem. Este comportamento pode ser explicado por um dos seguintes fatores, ou pelo efeito sinérgico entre eles:

(i) a condição de contorno $X=X_e$ em $r=b$ impõe uma variação instantânea na umidade da superfície externa da lula de X_o para X_e , o que não corresponde à realidade (ver sugestão 7 - Capítulo 7);

(ii) a correlação proposta para $D_{ef}=f(X)$ pode não ser válida para o caso da manta de lula (ver sugestão 8 - Capítulo 7);

(iii) o efeito da contração radial não foi considerado no modelo.

8) O ajuste dos parâmetros k_2 e D_{ef} foi realizado através do método Simplex sequencial modificado com bastante eficiência, utilizando como critério de parada a obtenção de um desvio padrão inferior a 10^{-8} entre os erros padrão dos resíduos dos três vértices do simplex triangular. O programa escrito em linguagem Q-BASIC e rodado em um PC-AT 486/DX2 40 MHz mostrou-se adequado, consumindo duas horas de processamento com um valor de $\Delta F_o = 10^{-5}$.

9) A equação 5.6 descreve a relação funcional entre a difusividade efetiva da manta de lula com a umidade, mostrando que a variação de umidade de $X_o=2,74$ g água/g s.s. para $X_e=0,148$ g água/g s.s. provoca uma redução de aproximadamente 30% no valor da difusividade efetiva. Esta pequena variação não foi suficiente para provocar uma mudança de inclinação na curva ajustada na figura 4.5, impossibilitando a localização do ponto de transição entre os estados funicular e pendular.

10) O secador utilizado é multipropósito ao estudo de secagem com diferentes velocidades do ar, sendo necessária apenas a mudança da espessura do leito. Um leito com espessura de 4,0 cm forneceu velocidade de 0,80 m/s, enquanto o leito utilizado (2,0 cm) apresentou velocidade de 1,05 m/s.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES

Visando a complementação do estudo realizado, seguem algumas sugestões de natureza tecnológica e de engenharia para futuros trabalhos, bem como algumas sugestões para pesquisadores ou empresários que venham a se interessar pelo assunto:

- 1) O processo de defumação líquida deve ser industrialmente aplicado através de bicos atomizadores (*nozzles*). Existem equipamentos nacionais específicos para essa operação.
- 2) O tempo de condicionamento durante a salga, a qualidade da fumaça líquida e a sua forma de aplicação devem ser melhor estabelecidos através de análise sensorial, realizada preferencialmente por juízes com etnia oriental.
- 3) Os indivíduos do tipo "0" são muito apreciados para consumo direto nas formas fresca ou congelada, atingindo o preço no varejo de US\$ 12,00/kg da lula *in natura*. Assim, a utilização desta matéria-prima para a fabricação de produtos processados por secagem provavelmente é uma atividade antieconômica. Além disso, a espécie *Loligo brasiliensis* apresenta uma manta com espessura muito inferior às espécies encontradas no oceano Pacífico, tornando-se pouco competitivas no mercado internacional, principalmente para a comercialização na forma de anéis. Visando resolver estes problemas, existe a alternativa de produzir lula seca utilizando como matéria-prima as incontáveis toneladas de pequenas lulas descartadas, ainda em mar, pelos barcos pesqueiros de camarão. O processamento desses pequenos animais envolve a produção de uma polpa temperada, salgada e defumada (adição do extrato na própria polpa) com adição de um ligante (ex: amido modificado), seguido de extrusão e secagem. A conformação pode ser realizada no formato cilíndrico-oco com a espessura desejada (para a produção de anéis) ou no formato de uma placa plana (produção de pó de lula).
- 4) Uma aplicação de lula seca, ainda inexplorada, é na produção de pó de lula para utilização culinária em massas secas recheadas (ex: *capeletti* de frutos do mar, *gnocchi* de lula defumada e etc) e na produção de temperos completos para macarrão instantâneo, sopas prontas e como complemento para *hondashi*.

- 5) O músculo da manta de lula apresenta uma textura emborrachada, característica sensorial responsável pela grande rejeição ao produto. Este problema pode ser resolvido pela utilização de enzimas extraídas do fígado do animal, cuja função é o rompimento das ligações protéicas, promovendo um amaciamento da carne (KOŁODZIEJSKA et alii, 1992).
- 6) Devem ser realizadas análises químicas visando o acompanhamento do índice de bases voláteis totais durante a secagem, bem como análises microbiológicas das lulas *in natura*, salgada-defumada e seca.
- 7) Visando corrigir as taxas de secagem superestimadas pelo modelo difusivo com $D_e=f(X)$ com a condição de contorno $X=X_e$ em $r=b$, deve-se tentar utilizar as seguintes condições de contorno, como recomenda HSU (1983):

- condição de contorno de 1ª ordem: descreve uma situação na qual a umidade na superfície varia de X_0 para X_e . Mostra, assim, que a umidade pode variar rapidamente de X_0 para X_e , mas não de forma instantânea como impõe a condição $X=X_e$.

$$X = (1 - \exp(-\beta t)) X_e + X_0 \exp(-\beta t) \quad \text{em } r = b$$

- condição de contorno de radiação: descreve uma situação na qual a umidade na superfície é uma função apenas do tempo e não é dependente do gradiente de umidade na superfície.

$$\frac{\partial X^*}{\partial R} = \frac{b h}{D_{ef}^*} (1 - X^*)$$

- 8) Devem ser testadas as funções difusividades em função da umidade descritas pela equações 2.13 a 2.15 durante a transformação da equação 2.4.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADICON. Boletim Técnico de pescado defumado. São Paulo, editado por ADICON Ind. e Com. de Aditivos Ltda., 1994, 7 p.
- AGUERRE, R.J.; GABITTO, J.F.; CHIRIFE, J. Utilization of Fick's second law for the evaluation of diffusion coefficients in food processes controlled by internal diffusion. J. of Food Technol., **20**: 623-629, 1985.
- ANDERSON, R.B. Modifications of the BET equation. J. Am. Chem. Soc., **68**: 686, 1946.
- ARFKEN, G. Mathematical methods for physicists. 2 ed., Academic Press, New York, 1970, 815 p.
- BERAQUET, N.J., MORI, E.E.M. Influência de diferentes métodos de defumação na aceitabilidade de cavalinha *Scomber japonicus* Houtt defumada. Col. ITAL, **14**: 1-25, 1984.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., **60**: 309, 1938.
- CARSLAW, H.S.; JAEGER, J.C. Conduction of heat in solids. 2.ed, Clarendon Press Oxford, 1973, 510 p.
- CASTAÑÓN, C.A., BARRAL, A.O. Sorption isotherms of raw squid (*Illex argentinus*) muscle. Lebensm. Wiss. Technol., **21**(4): 212-215, 1988.
- CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. In: MUJUNDAR, A.S. (ed.). Advances in drying. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1981, p. 73-102.
- CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. 2. ed., Clarendon Press Oxford, 1975, 414 p.
- CUTTING, C.L. Smoking. In: BORGSTROM, G. (ed.). Fish as food. New York: Academic Press, 1965, **3**: 55-105.

- de BOER, J.H. The dynamical character of adsorption. Clarendon Press, Oxford, 1953.
- FAN, L.T.; HWANG, C.L.; TILLMAN, F.A. A sequential simplex pattern search solution to production planning problems. AIIE Trans., **1**(3): 267-273, 1969.
- GUGGENHEIM, E.A. Applications of statistical mechanics. Clarendon Press, Oxford, 1966, 86 p.
- HSU, K.H. A diffusion model with a concentration dependent diffusion coefficient for describing water movement in legumes during soaking. Journal of Food Science, **48**(2): 618-622, 1983.
- JASON, A.C. Drying and dehydration. In: BORGSTROM, G. (ed.). Fish as food. New York: Academic Press, 1965, **3**: 1-54.
- JUANICO, M. Developments in south american squid fisheries. Marine Fisheries Review, p. 10-14, jul. 1980.
- KE, P.J.; BURNS, B.G.; WOYEWODA, A.D. Recommended procedures and guidelines for quality evaluation of atlantic short-fin squid (*Illex illecebrosus*). Lebensm. Wiss. Technol., **17**(5): 276-281, 1984.
- KE, P.J.; FIERHELLER, M.; LEMON, D.W. Studies on processing technology for atlantic short-fin squid (*Illex illecebrosus*). Lebensm. Wiss. Technol., **24**(4): 328-333, 1991.
- KING, C.J. Rates of moisture sorption and desorption in porous, dried foodstuffs. Food Technology, **22**: 165-171, 1968.
- KOLODZIEJSKA, I.; PACANA, J.; SIKORSKI, Z.E. Effect of squid liver extract on proteins and on the texture of cooked squid mantle. J. of Food Biochemistry, **16**(3): 141-150, 1992.
- KREYSZIG, E. Advanced engineering mathematics. 7 ed.. John Wiley & Sons, New York, 1993, 1271 p.
- LABUZA, T.P. Sorption phenomena in foods. Food Technology, **22**(3): 263-272, 1968.

- LEWIS, W. K. The rate of drying of solids materials. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **13**(5): 427-432, 1921.
- LOZANO, J.E.; ROTSTEIN, E.; URBICAIN, M.J. Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits. J. Food Science, **45**: 1403-1407, 1980.
- LOZANO, J.E.; ROTSTEIN, E.; URBICAIN, M.J. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. J. Food Science, **48**: 1497-1502, 1983.
- MAGA, J.A. Smoke in food processing. 1.ed. Boca Raton: CRC Press Inc., 1988. 160 p.
- MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. J. Food Technology, **15**: 181-194, 1980.
- MEDEIROS, J. L. Métodos numéricos aplicados à engenharia química. Rio de Janeiro: Escola de Química da UFRJ, 1992 (notas de aula).
- MCCORMICK, P.Y. Solids drying fundamentals. In: PERRY, J. & CHILTON, C.H. Chemical Engineer's Handbook. New York: McGraw Hill, 1983, 5.ed, Seção 20.
- McFEETERS, M. The spanish market for squid. Marine Fisheries Review, **52**(2): 38-43, 1990.
- MOTOHIRO, T. Effect of smoking and drying on the nutritive value of fish: review of japanese studies. In: BURT, J.R. (ed.). Fish smoking and drying. London: Elsevier Applied Science, cap.8, 1988.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. Computer Journal, **7**: 308-313, 1965..
- NISHIKAWA, A.; ARANHA, S. Métodos físicos e químicos para o controle do pescado. In: SEMINÁRIO SOBRE CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA DE PESCADO, 1988, Santos. Anais... São Paulo: Edições Loyola, 1988. p.165-195.
- OHASHI, E.; OKAMOTO, M.; OZAWA, A.; FUJITA, T. Characterization of common squid using several freshness indicators. J. Food Science, **56**(1): 161-163, 1991.

- PARK, K.J. Estudo comparativo de coeficiente de difusão sem e com encolhimento durante a secagem. Campinas: Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1987. 54p. (Tese, Livre Docência em Fenômenos de Transporte).
- PINTO, L.A.A, TOBINAGA, S. A diffusional model with shrinkage during drying of fish muscles. In: Proceedings of the 9th International Drying Symposium, v. B, Gold Coast, Australia, p. 1069-1076, 1994.
- RAHMAN, Md.S.; POTLURI, P.L. Thermal conductivity of fresh and dried squid meat by line source thermal conductivity probe. J. Food Science, **56**(2): 582-583, 1991.
- SHEEHY, D.J., VIK, S.F. *Saki-ika*: dried squid processing equipment and markets. Marine Fisheries Review, p.85-92, jul. 1980.
- STRUMILLO, C., KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. 1ª ed., Gordon and Breach Science Publishers, 1986, 448 p.
- TAVARES, M.; AUED, S.; BACETTI, L.B.; ZAMBONI, C.G. Métodos sensoriais, físicos e químicos para análise de pescado. In: SEMINÁRIO SOBRE CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA DE PESCADO, 1988, Santos. Anais... São Paulo: Edições Loyola, 1988. p.117-134.
- TOBINAGA, S. Formulação variacional do escoamento de água em meios porosos não saturados. São Carlos: Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, 1973. 58p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia química).
- van den BERG, C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the G.A.B. model of sorption. In: McKENNA, B.M. (ed.). Engineering and food. London: Elsevier Applied Science Publishers, v.1, 1984, p.311-321.
- WATSON, G.N. A treatise on the theory of Bessel functions. 2ª ed., Cambridge University Press, 1966, 804 p.
- WOOD, C.D. The prevention of losses in cured fish. Fisheries Technical Paper Nº 219, FAO (1981), Rome, 87 p.

APÊNDICE A - CÁLCULO DOS SEIS PRIMEIROS AUTOVALORES QUE SATISFAZEM À EQUAÇÃO 3.3: $J_1(\lambda_n a) Y_0(\lambda_n b) - Y_1(\lambda_n a) J_0(\lambda_n b) = 0$

Os autovalores que satisfazem à equação 3.3 foram determinados iterativamente com o auxílio de um programa escrito em linguagem Q-BASIC e rodado em microcomputador PC-AT 486/DX2 40 MHz. Os autovalores de ordem superior ou igual a dois ($\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6, \dots$) podem dispensar o uso desta rotina iterativa, obrigatória para o cálculo do primeiro autovalor (λ_1).

A equação 3.3 é uma combinação de funções de Bessel de vários tipos e ordens. Estas funções foram calculadas a partir das equações A.1, A.2, A.3 e A.4, para um domínio com argumentos pequenos (KREYSZIG, 1993; WATSON, 1966), e a partir das relações assintóticas A.5, A.6, A.7 e A.8, para um domínio com argumentos maiores (ARFKEN, 1970). Os seis primeiros autovalores foram determinados para valores de a e b tipicamente encontrados em lulas nacionais.

Apesar das equações A.1 a A.4 serem exatas, o truncamento das séries limita o seu uso até um determinado domínio. Assim, a faixa de aplicação dessas equações é dependente do número de termos adotado no cálculo das séries. As faixas de domínio apresentadas abaixo correspondem a um truncamento no vigésimo termo ($m = 20$). As relações assintóticas (A.5 a A.8) foram aplicadas para um domínio igual ou superior ao estabelecido para as equações A.1 a A.4.

$$J_0(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (x/2)^{2m}}{(m!)^2} \quad \text{para } x < 13,5 \quad (\text{A.1})$$

$$Y_0(x) = \frac{2}{\pi} \left[J_0(x) \left(\ln \frac{x}{2} + \gamma \right) + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} h_m (x/2)^{2m}}{(m!)^2} \right] \quad \text{para } x < 13 \quad (\text{A.2})$$

$$J_1(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (x/2)^{2m+1}}{m!(m+1)!} \quad \text{para } x < 15 \quad (\text{A.3})$$

$$Y_1(x) = \frac{2}{\pi} \left[J_1(x) \left(\ln \frac{x}{2} + \gamma \right) - \frac{1}{x} + \frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1} (h_m + h_{m+1}) (x/2)^{2m+1}}{m!(m+1)!} \right]; \quad x < 14,5 \quad (\text{A.4})$$

onde $h_m = \sum_{q=1}^m \frac{1}{q}$; $h_0 = 1$; $\gamma \cong 0,5772157$

$$J_0(x) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{para } x \geq 13,5 \quad (\text{A.5})$$

$$Y_0(x) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \text{sen}\left(x - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{para } x \geq 13 \quad (\text{A.6})$$

$$J_1(x) \cong \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \text{sen}\left(x - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{para } x \geq 15 \quad (\text{A.7})$$

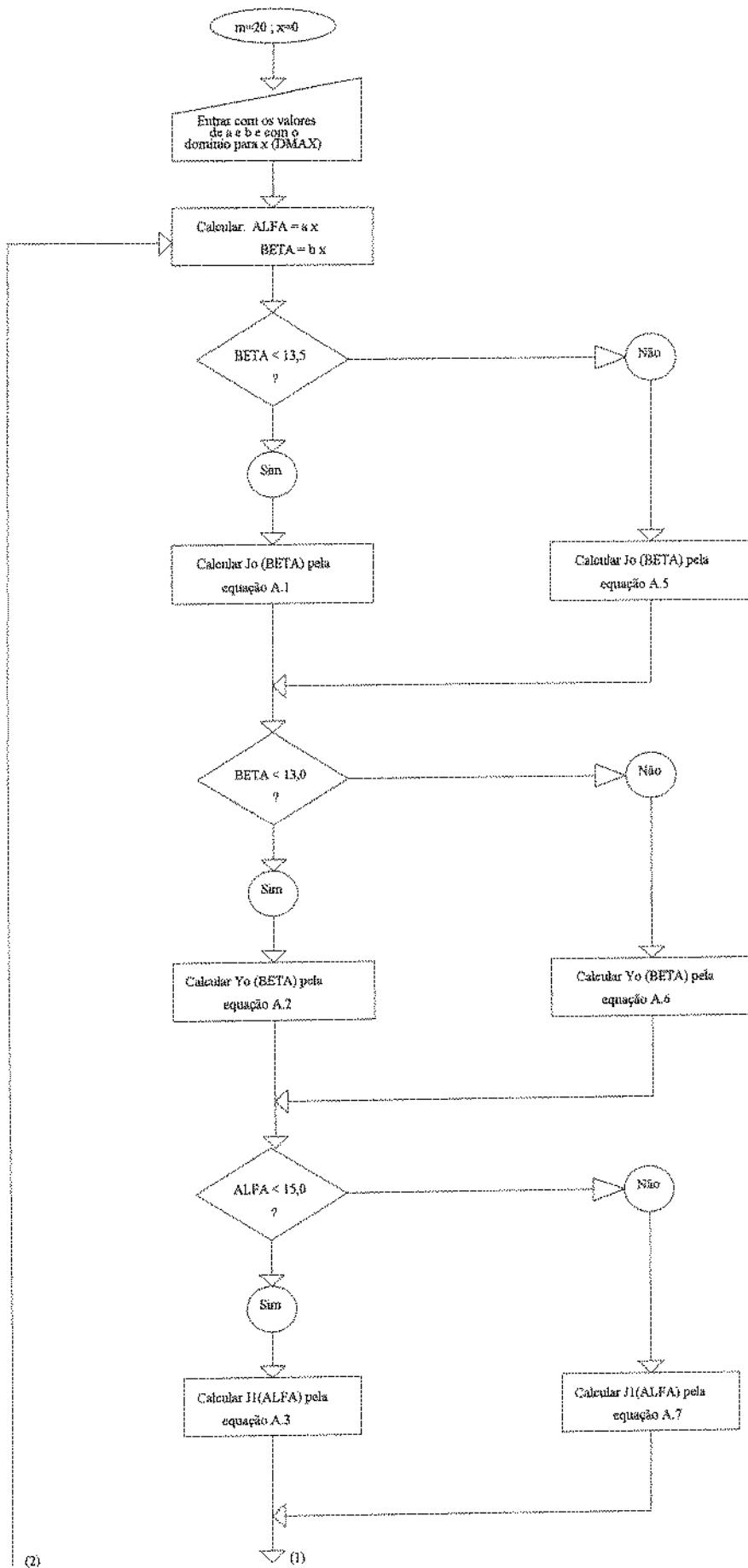
$$Y_1(x) \cong -\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{\pi}{4}\right) \quad \text{para } x \geq 14,5 \quad (\text{A.8})$$

Observa-se que os autovalores de ordem superior ou igual a dois ($\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6, \dots$) podem ser calculados pela substituição das relações assintóticas A.5 a A.8 na equação 3.3. Este procedimento resulta na equação A.9, que pode ser utilizada para o cálculo desses autovalores, dispensando o uso de rotinas iterativas.

$$\lambda_{n+1} = \frac{(2n+1)\pi}{2(b-a)} \quad n=1,2,3,4,\dots \quad (\text{A.9})$$

Assim, o valor de λ_n para $n=2,3,4,\dots$ é função apenas da diferença entre \underline{b} e \underline{a} . Este fato não ocorre com o primeiro autovalor (λ_1), que apresenta um valor diferente para cada combinação entre \underline{a} e \underline{b} , mesmo tendo uma diferença $\underline{b}-\underline{a}$ constante.

O primeiro autovalor (λ_1) tem esta propriedade pois o seu valor está situado sempre dentro de uma faixa de domínio com pequenos argumentos. Assim, o seu cálculo requer o uso de uma rotina iterativa obtida através da substituição das relações A.1 a A.4 na equação 3.3. A figura A.1 mostra o algoritmo do programa utilizado no cálculo de λ_1 .



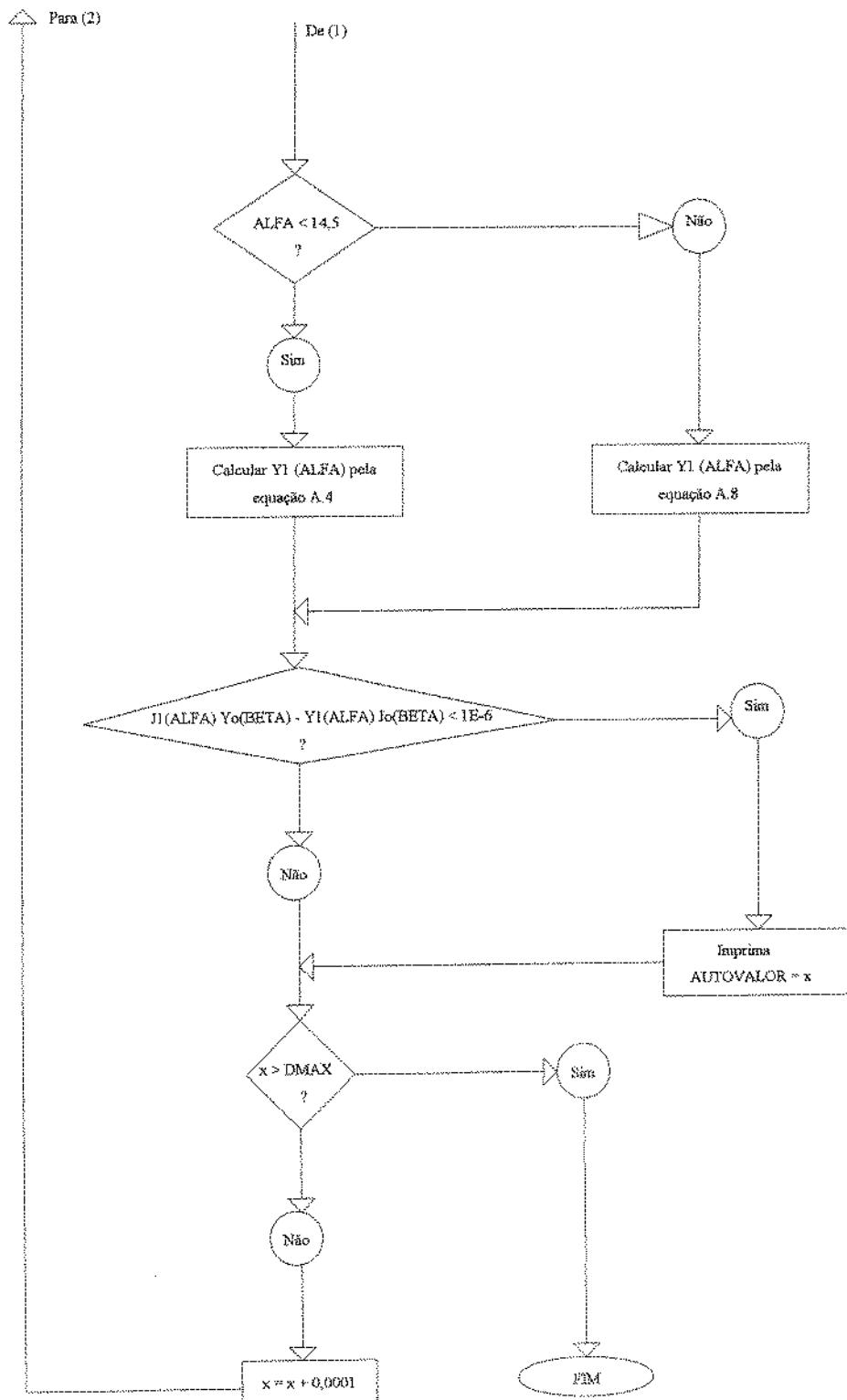


Figura A.1 - Algoritmo do programa para o cálculo do primeiro autovalor que satisfaz à equação 3.3

A tabela A.1 mostra, a título de ilustração, os valores do primeiro autovalor (λ_1) para várias combinações entre a e b.

TABELA A.1

Primeiro autovalor (λ_1) para várias combinações entre a e b (unidades CGS)

b(cm)→	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5
a(cm)↓											
1,3	8,0916	5,4581	4,1429	3,3509	2,8220						
1,4		8,0646	5,4438	4,1289	3,3379	2,8090					
1,5			7,9966	5,4308	4,1169	3,3269	2,7990				
1,6				8,0176	5,4190	4,1059	3,3159	2,7890			
1,7					7,9996	5,4088	4,0969	3,3069	2,7800		
1,8						7,9386	5,4018	4,0879	3,2989	2,7720	
1,9							7,8536	5,3928	4,0799	3,2919	2,7649
2,0								7,8536	5,3898	4,0739	3,2849
2,1									7,8536	5,3908	4,0659
2,2										7,8536	5,3508
2,3											7,8536

Obs: as regiões sombreadas correspondem a combinações entre a e b atípicas para lula nacional

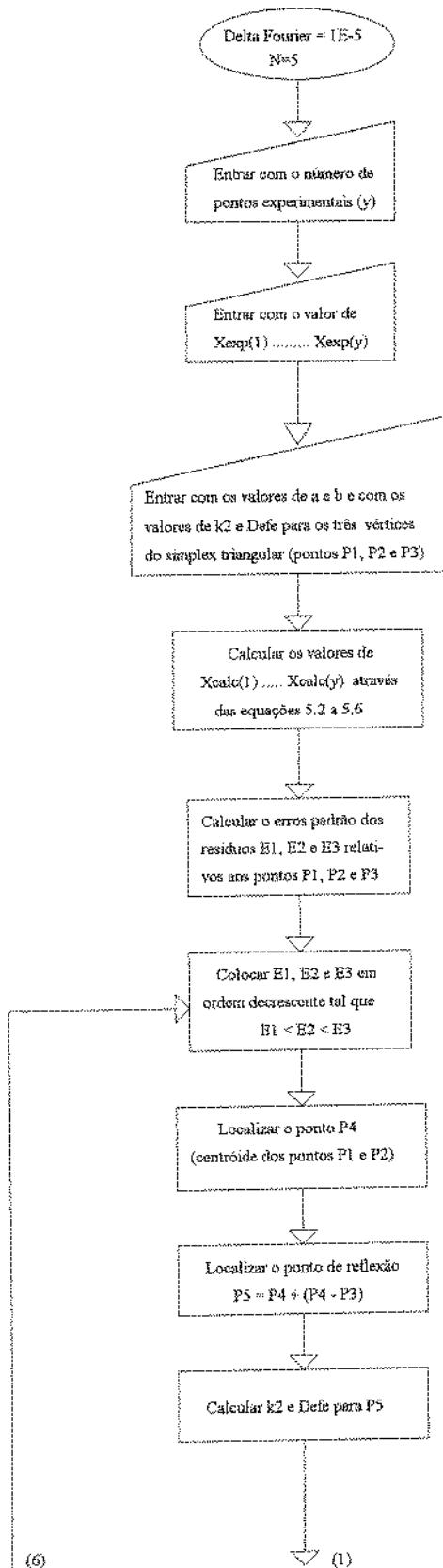
A tabela A.2 mostra os valores dos autovalores de ordem 2 a 6 para diferentes combinações entre a e b, expressas através da diferença entre b e a.

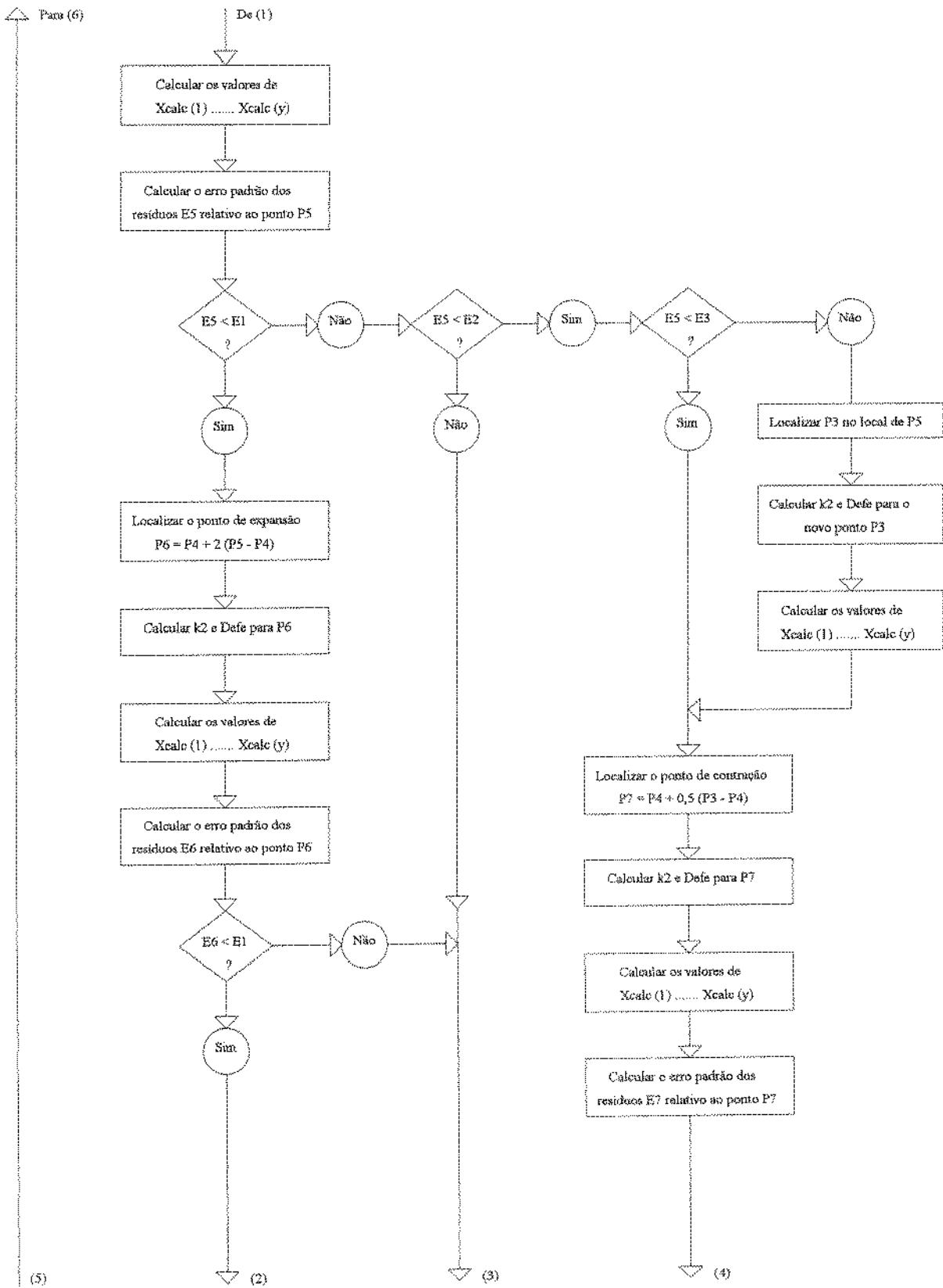
TABELA A.2**Autovalores de ordem 2 a 6 para várias combinações entre \underline{b} e \underline{a} (CGS)**

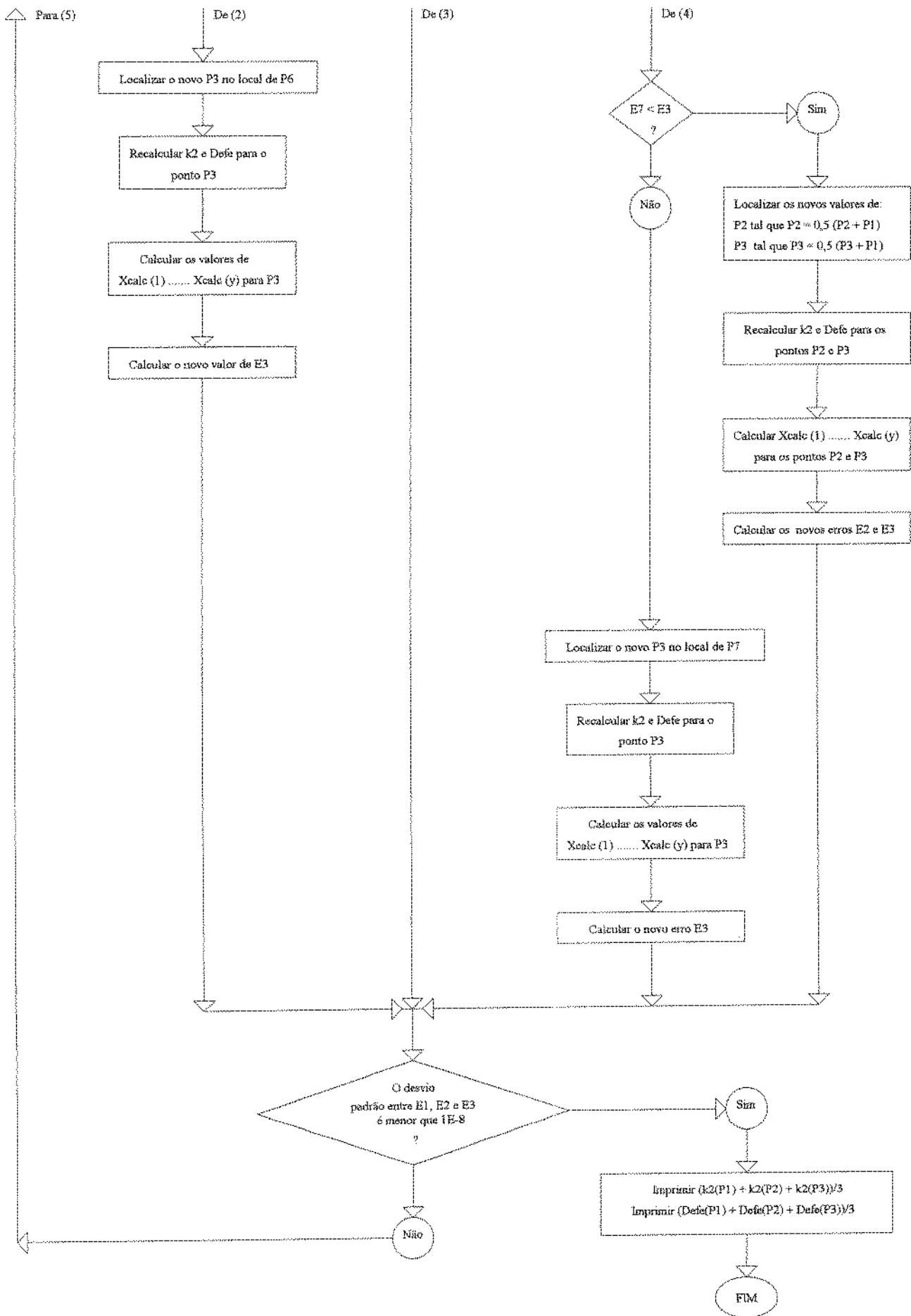
(b-a)	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
0,2	23,5619	39,2699	54,9779	70,6858	86,3938
0,3	15,7080	26,1799	36,6519	47,1239	57,5959
0,4	11,7810	19,6350	27,4889	35,3429	43,1969
0,5	9,4248	15,7080	21,9911	28,2743	34,5575
0,6	7,8540	13,0900	18,3260	23,5619	28,7979

O cálculo do primeiro autovalor utilizando a equação A.9 (fazendo $n=0$) resulta em um erro de aproximadamente 5% em relação ao valor calculado através das equações 3.3 e A.1 a A.4 de forma iterativa.

APÊNDICE B - Algoritmo do programa para o ajuste dos parâmetros k_2 e De_f pelo método Simplex sequencial modificado.







ANEXO 1 - NORMAS E PROCEDIMENTOS RECOMENDADOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS LULAS FRESCA, CONGELADA E SECA.

A morte da lula conduz o animal a um estado não controlado de degradação protéica por enzimas, promovendo um aumento rápido dos níveis de amônia, peptídeos e aminas. A dosagem desses produtos de degradação pelo método BVT (bases voláteis totais) se constitui no indicador de qualidade mais objetivo para a prática industrial (KE et alii, 1991; KE et alii, 1984).

A qualidade da lula fresca e congelada deve ser avaliada por inspeção visual e por análises organoléptica e química. Já a qualidade da lula seca deve ser avaliada por inspeção visual, determinação de umidade, testes de rehidratação e BVT (KE et alii, 1991).

A análise visual consiste na colocação do animal sobre uma superfície plástica de cor branca para uma avaliação quanto à cor da pele, textura, condições da manta e odor. A tabela 1.a fornece um guia com normas para a inspeção visual para a avaliação da qualidade de lula fresca ou congelada (KE et alii, 1991).

TABELA 1.a

Guia para avaliação da qualidade de lula fresca ou congelada baseada em inspeção visual

Grau	Nota	Qualidade Global	Critérios para Inspeção Visual
A	5	Excelente	- pele brilhante e vermelha amarronzada - manta firme e elástica / brilhante e branco leitosa - odor de lula fresca (lembrando água do mar)
	4	Boa	- pele vermelha amarronzada - manta firme / pouco brilhante e sem manchas - odor de lula fresca (lembrando água do mar)
B	3	Aceitável	- pele branca acinzentada - manta razoavelmente firme / algumas manchas amarelas - leve odor de peixe
F	2	Inaceitável	- pele com alguns pontos rosados - manta levemente mole / algumas manchas verdes amarronzadas - odor ofensivo

A tabela 1.b propõe normas para a padronização da qualidade da lula seca baseada em inspeção visual, conteúdo de umidade, índice de BVT e teste de rehidratação (KE et alii, 1984).

A tabela 1.c fornece um guia com normas para análise sensorial visando avaliar a qualidade da lula fresca ou congelada. As mantas despeladas, depois de limpas, devem ser cozidas em *boil-bag* com adição de aproximadamente 100 ml de água destilada no seu interior. As mantas cozidas são enviadas para a avaliação do painel sensorial formado por cinco juizes, qualificando as amostras em três graus (A, B e F) numa escala de cinco notas (KE et alii, 1984).

Os métodos citados na tabela 1.d podem ser estendidos a outras espécies de lula e estão sendo aplicados na indústria pesqueira canadense e pela Agência de Inspeção Federal do Canadá, desde 1980, com excelentes resultados (KE et alii, 1984).

TABELA 1.b

Normas para a padronização da qualidade de lula seca

Grau	Qualidade Global	Aparência Física	Umidade (%)	BVT (mg%)	Teste de Rehidratação
A	Excelente	- brilhante, cor âmbar - simétrica - odor de lula fresca - pouco pó branco sobre a superfície - peso maior que 50g	18-22	< 140±5	- macia mas elástica - aproximadamente 50% de umidade
B	Aceitável	- cor amarronzada - mais de 20% da superfície com pó branco - forte cheiro de lula - peso entre 30-50 g	17-23	140-200	- macio mas pouco borrachudo - 40-50% de umidade
F	Inaceitável	- enegrecimento ou avermelhamento em mais de 20% da superfície - pó branco sobre a superfície - cheiro sentido com objeção - disforme - peso inferior a 30 g	<17 ou >23	> 200	- muito macio ou não macio - mau cheirosa - umidade inferior 40%

TABELA 1.c

Padrões para análise sensorial aplicados à lula fresca ou congelada

Grau	Nota	Qualidade Global	Características de referência
A	5	Excelente	- brilhante, cor leitosa - firme, textura emborrachada - <i>flavor</i> de lula fresca (lembrando água do mar)
	4	Boa	- cor creme com tendência ao amarelo suave - textura emborrachada - sabor e aroma lembrando repolho
B	3	Aceitável	- amarelada com leve tendência ao marrom - aparência pegajosa e de desintegração - forte sabor e aroma de repolho
F	2	Inaceitável	- nenhum brilho, cor amarronzada - levemente polpuda, textura viscosa tipo enlodada - odor desagradável de amônia
	1	Deteriorada	- cor amarronzada com tendência ao rosa - odor repugnante (ofensivo) - muito polpuda e textura de coalhada grossa - muito amargo com <i>flavor</i> de queijo

TABELA 1.d

Padrões para avaliação da qualidade da lula fresca ou congelada baseado em testes químicos

Propriedade	Grau A	Grau B	Grau C
Bases Voláteis Totais (BVT) (mg N/100 g de manta)	< 30	30-45	>45
Trimetilamina (TMA) (mg N/100 g de manta)	< 3	3-10	>10
Ácidos Graxos Livres (FFA) (micro mol/g tecido do fígado)	< 80	---	---

A tabela 1.d recomenda valores para a normalização do grau de qualidade da lula fresca baseado em testes químicos. Estes resultados foram correlacionados com a análise sensorial com excelentes resultados (KE et alii, 1991).

ANEXO 2 - MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS APLICADOS NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE LULAS FRESCA, CONGELADA E SECA

Para as análises físicas e químicas as mantas devem ser desintegradas em um processador de alimentos até a obtenção de uma pasta fina, devendo ser analisada imediatamente (KE et alii, 1984).

As marchas analíticas dos métodos descritos abaixo são apresentados por TAVARES et alii (1988) - Instituto Adolfo Lutz e por NISHIKAWA & ARANHA (1988) - Laboratório Nacional de Referência Animal (LANARA /MA).

B.1 - Determinação de pH (método potenciométrico)

Quando a lula fresca se deteriora o pH do músculo torna-se alcalino, solubilizando pigmentos na sua epiderme que fornece uma cor avermelhada à carne (KE et alii, 1984).

O pH da manta é medido através de um potenciômetro, utilizando a suspensão homogeneizada resultante da mistura de 5 g da manta em 50 ml de água destilada em um processador de alimentos (OHASHI et alii, 1991).

B.2 - Bases voláteis totais (BVT)

A deterioração enzimática e bacteriana da lula resulta na produção de vários compostos nitrogenados, como a trimetilamina (TMA), a dimetilamina (DMA), a amônia e ácidos voláteis. O teor de BVT é dado pela determinação destes compostos na forma de bases voláteis. Nesse método utiliza-se o balão de destilação de Kjeldahl.

B.3 - Proteína

A análise de proteína é realizada pelo método de Kjeldahl. O conteúdo de proteína na manta de lula pode ser indiretamente estimada multiplicando o conteúdo de nitrogênio pelo fator de conversão 6,25 (RAHMAN & POTLURI, 1991).

O nível de nitrogênio extraído das proteínas (extractable protein nitrogen) na carne de lula é da ordem de 750-900 mg%, enquanto a carne da maioria dos peixes fornece 300-400 mg% (KE et alii, 1984).

B.4 - Lipídios

A análise de gordura é determinada pelo método da extração em Soxhlet usando éter de petróleo como solvente (RAHMAN & POTLURI, 1991).

B.5 - Umidade

A umidade da amostra é determinada em estufa a 105 °C por aproximadamente 20 horas até peso constante (RAHMAN & POTLURI, 1991).

O conteúdo de água da lula seca pode ser determinado numa estufa a 40 °C sob vácuo de 740-750 mmHg (KE et alii, 1984).

A rehidratação da lula seca é realizada pelo condicionamento do produto em uma solução 2% de bicarbonato de sódio. As amostras devem ser revolvidas algumas vezes durante as seis primeiras horas e armazenadas por uma noite na solução. A amostra hidratada é então enviada para a análise de umidade ((KE et alii, 1984).

B.6 - Resíduo mineral (cinzas)

O conteúdo de cinzas é determinado pela calcinação da lula seca em cadinho cerâmico num forno muflado a 530 °C por 24 horas (RAHMAN & POTLURI, 1991).

B.7 - Cloretos

A determinação de cloretos é realizada pelo método de Mohr. Esta marcha fundamenta-se na precipitação dos cloretos sob a forma de cloreto de prata utilizando cromato de potássio como indicador em pH 8,3. A titulação é realizada com nitrato de prata e no ponto de viragem ocorre a formação de um precipitado vermelho tijolo de cromato de potássio.