

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS.  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.

PREPARAÇÃO DE UM EXTRATO PROTEICO  
COM SABOR E AROMA DE CAMARÃO

CIPRIANO LÁZARO RIVERO CHACÓN  
QUÍMICO E TECNÓLOGO DE ALIMENTOS

ORIENTADOR:  
PROF. DR. IHIEL SCHUARTZ SCHNEIDER

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS.

- Janeiro de 1976 -

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**

Com todo carinho:

A meus pais. Que com trabalho e sacrifício me  
tem guiado pelo caminho da vida.

A meus irmãos e irmãs. Com os quais tenho com  
partilhado as penas e alegrias  
da vida.

## CONTEÚDO

	Página
ÍNDICE DE QUADROS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
RESUMO	IV
SUMMARY	V
1.- INTRODUÇÃO	01
2.- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1. Disponibilidade da matéria prima	05
2.1.1. Exportação de camarão pelo Brasil	08
2.2. Nomenclatura - Designação científica e comercial das espécies de camarão, que ocorrem comumente nas costas do Brasil	09
2.3. Formas de processamento do camarão	10
2.4. Usos atuais dos resíduos do camarão e de pescado	10
2.5. Usos potenciais dos resíduos de camarão	11
2.6. Processos enzimáticos para a recuperação de proteínas em resíduos de pescado e crustáceos	14
2.7. Composição química dos resíduos de camarão e de outros crustáceos	16
2.7.1. Composição química em geral	16
2.7.2. Composição em aminoácidos	18
2.7.3. Componentes da casca de camarão	20
2.7.4. Outros componentes nos resíduos de camarão	20
2.8. Estado de frescor	21
2.9. Processamento dos subprodutos hidrolisados na preparação de sopas desidratadas	22
3.- MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. Material	25
3.1.1. Camarão, resíduos de camarão e condimentos	25
3.1.2. Aditivos	25
3.1.3. Reagentes analíticos	26

3.1.4.	Enzimas utilizadas	26
3.1.5.	Aparelhos de laboratório	26
3.1.6.	Equipamentos de laboratório	26
3.2.	Métodos	27
3.2.1.	Preparação de resíduos a partir de camarões inteiros	27
3.2.2.	Emprego das enzimas nos testes de laboratório	28
3.2.3.	Digestão dos resíduos de camarão nos testes de laboratório	29
3.2.4.	Digestão de resíduos em quantidades de um ou mais quilogramas	30
3.2.4.1.	Ensaio em planta piloto	31
3.2.5.	Concentração dos solúveis	31
3.2.6.	Secagem dos solúveis concentrados	32
3.2.7.	Fórmulas de sopa	34
3.2.8.	Análises químicas da matéria prima, produtos intermediários e produto final	36
3.2.8.1.	Umidade	36
3.2.8.2.	Protéínas	36
3.2.8.3.	Lipídeos	36
3.2.8.4.	Sólidos totais	36
3.2.8.5.	pH	36
3.2.8.6.	Trimetilamina (T.M.A.)	37
3.2.8.7.	Bases voláteis totais	37
3.2.8.8.	Cinzas	37
3.2.8.9.	Composição de aminoácidos do concentrado	37
3.2.8.10.	Nitrogênio da casca do camarão	38
3.2.9.	Análises microbiológicas	38
3.2.10.	Determinação da higroscopicidade dos flocos de resíduos de camarão	38

3.2.11. Análise sensorial	39
4.- RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Características físicas e químicas dos resíduos	42
4.2. Extração das proteínas dos resíduos de camarão	44
4.3. Influência do pH	45
4.4. Digestão dos resíduos crus e cozidos	45
4.5. Influência da concentração de enzima	49
4.6. Ensaio com quantidades de um ou mais quilos de substrato	51
4.7. Influência da porcentagem da casca	55
4.8. Composição dos solúveis e da torta	56
4.9. Formação de bases nitrogenadas voláteis durante o processamento dos resíduos de camarão	58
4.10 Análise microbiológica	59
4.11 Concentração dos solúveis de resíduos de camarão	62
4.12 Secagem no secador de rolos aquecido	62
4.13 Composição em aminoácidos da mistura nº 3	65
4.14 Formulação de sopas e sua avaliação organoléptica	67
4.15 Teor de umidade de equilíbrio dos flocos de resíduos de camarão	68
5.- CONCLUSÕES	70
6.- BIBLIOGRAFIA	71

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro nº	Página
01.- Produção de crustáceos, segundo as grandes regiões e Unidades da Federação, durante o ano 1972.	06
02.- Desembarque de várias espécies de camarão das regiões Sudeste e Sul do Brasil.	07
03.- Exportação de camarão pelo Brasil.	08
04.- Designação científica e comercial das espécies mais comuns de camarão que ocorrem nas costas do Brasil.	09
05.- Análise aproximada da farinha de camarão submetida ao processo de concentração mecânica após a secagem.	12
06.- Composição química porcentual de resíduos de camarões - frescos, de camarões de pequenas dimensões e de mistura destes.	16
07.- Resíduos de camarão de pequenas dimensões e da mistura quando processados até 90 % de matéria seca.	17
08.- Conteúdo em aminoácidos de farinha de resíduos de camarão.	18
09.- Composição em aminoácidos de farinha e de solúveis de lagosta.	19
10.- Composição química de extrato de camarão e de ostras	24
11.- Desidratação no secador de rolos, de fórmula base contendo quantidades variáveis de concentrado de resíduos de camarão, amido e quantidades fixas de lipídeos, lecitina e antioxidantes.	34
11a. Formulação de sopas de camarão a base de solúveis de - cabeças de camarão.	35
12.- Características físicas e composição química dos quatro lotes de camarão empregados para obtenção das cabeças - ( resíduos ).	42

Quadro nº	Página
12a. Características químicas dos resíduos	43
13.- Resultado de quantidades de um quilo de resíduos de camarão crú por diferentes tratamentos.	52
14.- Rendimento de extração das proteínas e sólidos totais de resíduos de camarão obtidos através de diferentes tratamentos de digestão.	55
15.- Porcentagem de casca e conteúdo em nitrogênio da casca de camarão do lote nº 1 separada dos resíduos.	56
16.- Composição química dos solúveis e da torta dos resíduos de camarão.	57
17.- Formação de bases nitrogenadas voláteis durante o processamento.	59
18.- Contagem de microrganismos nas diversas etapas do processo de obtenção da base proteico-"flavorizante".	60
19.- Composição química das misturas depois da operação de secagem.	75
20.- Composição em aminoácidos da base proteico-"flavorizante" nº 3, comparada com a porção comestível de camarão e com o ovo integral.	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura nº	Página
1.- Digestão de resíduos crús pelo emprego de enzimas e por autólise.	46
2.- Digestão de resíduos cozidos pelo emprego de enzimas.	48
3.- Influência da concentração das enzimas sobre a solubilização dos substrato.	50
4.- Teor de umidade de equilíbrio dos flocos de resíduos de camarão ( $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 5$ )	69

## RESUMO

Com a finalidade de aproveitamento de resíduos de camarão (cabeças de camarão, camarões mecânicamente danificados e camarões demasiadamente pequenos) para a obtenção de um produto para sopas instantâneas, desenvolveu-se um processo para a recuperação das proteínas e substâncias aromáticas deste material, utilizando enzimas proteolíticas e também enzimas autoctones presentes na própria matéria prima.

O processo compreendeu a preparação dos citados resíduos, sua concentração e posterior secagem da porção solúvel. Paralelamente, realizaram-se análises químicas, físicas e microbiológicas da matéria prima, tanto nas etapas intermediárias como no produto final. A seguir, foram elaboradas fórmulas de sopa e sua aceitabilidade avaliada através de testes sensoriais.

Os resultados demonstraram que os tratamentos com enzimas comerciais conseguem solubilizar cerca de 60% da proteína disponível, ao passo que, por autólise, a solubilização é cerca de 50% apenas. Quando o tratamento autolítico é realizado com auxílio de um agente solubilizante do tipo do polifosfato de sódio, a recuperação das proteínas alcança nível semelhante àquele das enzimas comerciais.

Os solúveis de resíduos de camarão, quando seco, em forma de flocos com amido e lipídeos, constituem base proteica com sabor e aroma de camarão e que pode ser usada no preparo de sopas e produtos do tipo de antepastos.

## SUMMARY

In order to make use of shrimp residues (heads, mechanically damaged shrimp and very small shrimp) to obtain a product for instantaneous soups, a process was developed for recovering the proteins and flavoring material by the use of proteolytic enzymes in combination with the enzymes naturally present in the raw material.

The processing included the preparation and digestion of the residues and the concentration and drying of the resulting soluble products. During the process, chemical, physical and microbiological analyses were made of the raw material, of the materials in the intermediate steps, and of the end product. Finally, different soup formulas were prepared and the acceptability was evaluated by sensory tests.

The results showed that treatment with commercial enzymes solubilized nearly 60% of the available protein, while by autolysis, the recovery was only about 50%. When the autolytic treatment was done with the aid of an agent of the type of sodium polyphosphate, the recovery of proteins reached levels similar to that obtained with commercial enzymes.

The dry shrimp solubles plus starch and lipids in the form of flakes constitute a flavored protein base that can be used for preparation of soups and snacks with shrimp flavor.

## I - Introdução

Os resíduos sólidos resultantes do processamento de produtos marinhos constituem uma parcela significativa da matéria prima e que não tem sido avaliada em todo o seu potencial, como fonte de alimentos para uso humano. O desenvolvimento de processos para o aproveitamento destes resíduos ajudaria, certamente, a reduzir o custo da produção da indústria pesqueira e teria ainda a vantagem de diminuir os problemas de poluição do meio ambiente.

A elaboração de camarões e lagostas congelados, ou de outra forma processados, é uma das atividades da qual resulta grande quantidade de resíduos. Assim, constata-se que ao redor de 30% a 50% dos camarões capturados resultam em resíduos e que cerca de 60% de lagostas que chegam à indústria são representadas por cabeças sem valor comercial, e passíveis de alguma forma de recuperação.

Pelas práticas atuais da indústria pesqueira, uma parte dos resíduos de camarão é jogada ao mar após a separação da porção caudal, perdendo-se completamente. Quando estes são processados na própria indústria, vão misturados com despojos de peixe e transformados em farinha para consumo animal, prática que já apresenta certo aproveitamento. Todavia, esta utilização mesmo parcial, nem sempre é praticada em instalações pesqueiras de menor porte, que jogam estes despojos nas áreas vizinhas, nas praias, ou diretamente ao mar, constituindo fontes poluidoras graves.

Os resíduos de crustáceos contêm, basicamente, dois elementos aproveitáveis, como seja a quitina, na casca, bem como algumas proteínas. A quitina, tem uma grande variedade de

usos potenciais na indústria textil, de papel, para cápsulas farmacêuticas e outras. A segunda porção, constituída por proteínas, em sua maior parte solúveis, constitui um material de alto coeficiente de digestibilidade.

Ainda um outro elemento que não tem sido considerado, em termos de potencialidade comercial, é a obtenção de produtos aromatizantes de camarão e que constituem ingredientes de grande demanda no preparo de antepastos e "crackers". Estas substâncias existem em quantidades apreciáveis, principalmente nas cabeças de camarão.

Ao que tudo indica, o uso adequado destes resíduos poderia possibilitar a obtenção dos três elementos mencionados: a quitina, a proteína e a porção aromática, já que para o isolamento da quitina é necessário desproteínizar os resíduos, e se esta desproteínização for feita por processos tecnológicos corretos e racionais, o valor nutritivo e o aroma serão preservados no seu conjunto.

Uma das condições fundamentais e, mesmo indispensáveis, para a utilização destes resíduos em produtos para consumo humano, é que eles sejam manipulados em condições sanitárias satisfatórias. Os resíduos constituem material de fácil deterioração devido, principalmente, à sua elevada carga microbiana que se encontra no cefalo-tórax, onde os sucos digestivos atuam sinergisticamente, com as bactérias e suas enzimas. Trabalhar estes resíduos em condições higiênico-sanitárias satisfatórias não é tarefa das mais fáceis.

Assim é que a eventual utilização destes resíduos com fins úteis, requereria mudanças nas práticas atuais de

tratamento da matéria prima. Estes deveriam ser tratados portanto com o mesmo cuidado que é dispensado à porção comestível, seja pela oportuna congelação ou refrigeração e boa higiene utilizada nas subseqüentes etapas de lavagem como a remoção de detritos bem como nas diversas fases de processamento.

Para a recuperação destas proteínas existe uma série de opções mas que, basicamente, podem agrupar-se em três: Tratamento mecânico, processos químicos e processos bioquímicos (15).

O primeiro, ou seja, o tratamento mecânico, é geralmente barato, mas a recuperação é somente parcial resultando em menor rendimento. Os processos químicos produzem alto rendimento de extração mas prejudicam o aroma e, algumas vezes, produzem isomerização dos aminoácidos. Os processos bioquímicos compreendem o tratamento com enzimas comerciais ou pelas enzimas autoctones da matéria prima, que não são geralmente adequadas, quando a preservação do aroma e da qualidade biológica do produto final constituem condições críticas.

O presente trabalho foi programado visando ao estudo da recuperação das proteínas dos resíduos de camarão rosa (Penaeus brasiliensis) pelo tratamento com pancreatina, bromelina, protease extraída do Bacillus subtilis e autólise na presença de tripolifosfato de sódio. Ao mesmo tempo, foram estudados os métodos para secagem de solúveis de resíduos de camarão na forma de flocos com amido e lipídeos a fim de se obter um material proteico-aromatizante a ser em-

pregado em sopas desidratadas, bolachas e outros produtos de  
conveniência "Convenience foods".

## 2. - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. - Disponibilidade da matéria prima

O camarão é o principal componente da captura mundial de crustáceos decápodos. Em 1966, o desembarque mundial de crustáceos totalizou 1,26 milhões de toneladas sendo que a metade desta quantidade consistiu-se de camarões de várias espécies. (24).

É grande o empenho que diversos países, instituições e empresas estão fazendo com a finalidade de aumentar a produção de crustáceos, estudando, inclusive, a criação de camarões em condições artificiais.

O Brasil tem produzido, em média, cerca de 47.000 toneladas de camarão por ano, com tendência a aumentar, anualmente, esta captura em cerca de 10% (7). Depois da superexploração de captura de camarão no Sul do Brasil, voltam-se as atenções para os bancos do Norte, desde o Amapá até o Maranhão (37). A captura e desembarque de crustáceos nas grandes regiões e unidades da Federação Brasileira, foram, em 1972, de 87,263 toneladas, conforme se pode verificar no quadro nº I.

QUADRO Nº I

Produção de crustáceos, segundo as grandes regiões e Unidades da Federação, durante o ano de 1972.

<u>Regiões</u>	<u>Toneladas de crustáceos</u>
Norte	5.827
Nordeste	36.763
Sudeste	18.021
Centro-Oeste	-----
Sul	<u>26.652</u>
Total .....	87.263

Fonte: Boletim do Mercado Pesqueiro (6).

A captura de camarão de várias espécies, nas grandes regiões do Sudeste e Sul do Brasil, durante os anos de 1970, 1971, 1972, 1973 e primeiro semestre de 1974 somaram cerca de 100.000 toneladas, conforme se pode ver no quadro nº 2.

<u>QUADRO Nº 2</u>					
Desembarque de várias espécies de camarão das regiões Sudeste e Sul do Brasil					
<u>Espécies de camarão</u>	<u>Toneladas de camarões</u>				<u>1º Sem. 1974</u>
	<u>1970</u>	<u>1971</u>	<u>1972</u>	<u>1973</u>	
Rosa ( <u>P.brasiliensis</u> )	10.924,7	11.141,0	14.985,5	3.827,1	6.822,6
Serrinha	10,7	4,6	0,5	19,9	-----
Sete barbas ( <u>H.mulleri</u> )	7.420,8	7.565,0	9.469,0	12.160,2	6.546,8
Legítimo ( <u>P.schmitti</u> )	1.808,1	2.511,4	1.944,2	1.483,8	722,8
Vermelho ( <u>A.longinarius</u> )	11,2	1,1	3,4	140,4	35,5
Misto	137,5	-----	-----	-----	-----
T O T A L	20.312,7	21.222,1	26.403,2	17.630,4	14.127,8
Camarão de água doce	27,7	2,9	5,6	9,9	0,2
Fonte: Boletim do Mercado Pesqueiro (6)					

### 2.1.1. - Exportação de camarão pelo Brasil

Em 1972, o Brasil recebeu cerca de 20 milhões de dólares em divisas, resultantes da exportação de camarão, o que equivale a uma triplicação do montante em apenas quatro anos, pois, em 1969, o valor desta venda foi de apenas 7 milhões de dólares. Ao lado dos tradicionais importadores, E.U.A. e Europa Ocidental, está se destacando últimamente o Japão, com importações cada vez maiores, da ordem de alguns milhões de dólares (37).

Devido à circunstância do camarão ser preferido no estado refrigerado ou congelado pelos importadores, destaca-se, em primeiro lugar, a exportação de camarão processado, como se pode verificar no quadro nº 3.

<u>QUADRO Nº 3</u>						
<u>Exportação de camarão pelo Brasil</u>						
Tratamento	Toneladas			U.S.A.\$ 1000 F.O.B.		
	1971	1972	1973	1971	1972	1973
Camarão refrigerado ou congelado	4.317,8	6.702,2	2.621,5	10.984,8	17.954	8000
Camarão seco, salgado ou em salmoura	34,3	-----	-----	62,2	-----	-----
Conservas e preparados de camarão	44,2	80,5	65,9	101,2	205	197,1

Fonte: "Carteira de Comércio Exterior"  
Revista Nacional da Pesca (9)

2.2. - Nomenclatura - Designação científica e comercial das espécies de camarão que ocorrem comumente nas costas do Brasil

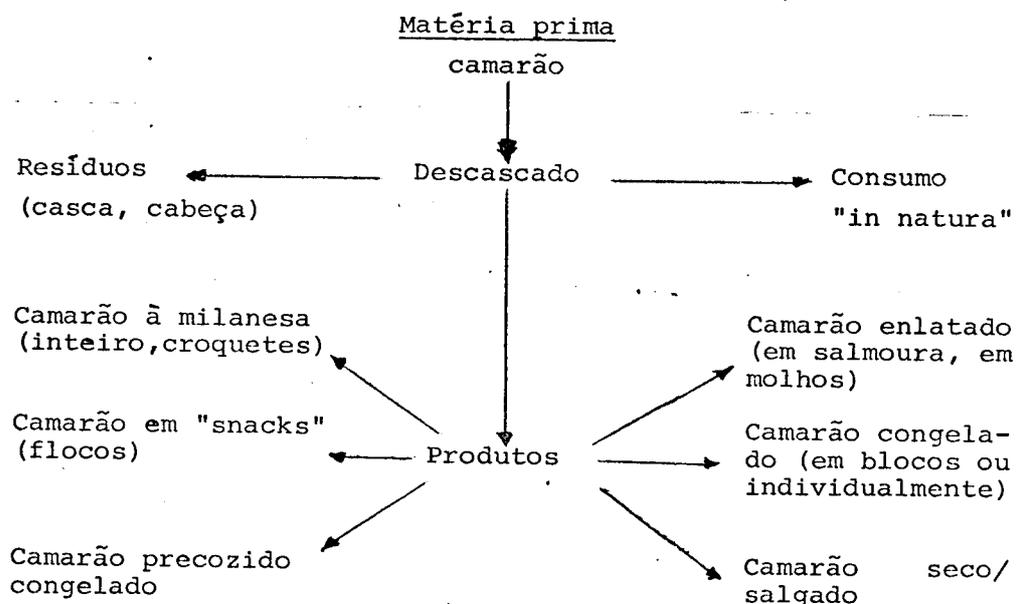
Tendo em conta a confusão que se constata no que tange à denominação correta do camarão, apresentamos, no quadro nº 4, as várias denominações do camarão, tanto no mercado brasileiro, como no mercado importador.

<u>QUADRO Nº 4</u>		
<u>Designação científica e comercial das espécies mais comuns de camarão que ocorrem nas costas do Brasil</u>		
<u>Designação Científica</u>	<u>Designação Brasileira</u>	<u>Designação Comercial (E.U.A.)</u>
<u>Penaeus schimitti</u>	Camarão verdadeiro ou legítimo	White shrimp
<u>Penaeus brasiliensis</u>	Camarão rosa	Pink shrimp
<u>Penaeus aztecus subtilis</u>	Camarão rosa	Pink shrimp
<u>Penaeus paulensis</u>	Camarão rosa ou Vila-franca	Brown shrimp
<u>Xiphopenaeus Kroyeri</u>	Camarão rosa	Brown shrimp
<u>Hymenopenaeus mulle-ri</u>	Camarão sete barbas	Sea bob
<u>Artemisa longinaris</u>	Camarão vermelho	Argentine shrimp

Fonte: Comissão Assessora Regional de Pescado para o Atlântico Sul Ocidental da F.A.O. e Código de Pescado do Serviço de Estatísticas da Produção do M.A. (13).

### 2.3. - Formas de processamento do camarão

Existem várias formas de processamento do camarão. Estas podem variar desde a simples congelação até a elaboração de produtos mais sofisticados, ou mesmo, os chamados "convenientes", como os antepastos, sopas, ã milanesa, e croquetes. Muito embora a tendência seja a do processamento pela refrigeração ou congelamento, pois é a forma preferida pelos países de consumo elevado e pelos importadores deste crustáceo, também se encontram outras formas de comercialização conforme se pode ver no esquema a seguir apresentado:



### 2.4. - Usos atuais dos resíduos do camarão e de pescado

Quando o camarão é capturado, ele é freqüentemente submetido à operação de remoção da cabeça a bordo do barco e os resíduos (cabeça e casca) são jogados ao mar. Sendo que a porção comestível é armazenada em gelo ou refrigerada em câ-

mara fria e posteriormente levada ao local de desembarque: entreposto, mercado ou fábrica.

Quando o camarão tem a cabeça removida na própria fábrica, os desperdícios são, por vezes, jogados fora (nas praias) ou então misturados com os despojos de peixes destinados à produção de farinha. É necessário lembrar que estes resíduos jogados na praia, se constituem em fonte poluidora das mais sérias, favorecendo ainda a criação de moscas e roedores, além do mau cheiro que exalam.

Por outro lado, os resíduos sólidos das fábricas processadoras de pescado, constituem uma porção significativa da matéria prima, que não deveria ser desperdiçada. O volume anual destes resíduos sólidos, nos E.U.A., é de cerca de 1,2 bilhões de libras e somente 50% destes são recuperados para a utilização na elaboração de alimentos para animais (42).

#### 2.5. - Usos potenciais dos resíduos de camarão

Existe uma grande variedade de usos potenciais para a quitina e quitosano, que são os constituintes da carapaça do camarão. Estes podem ser empregados para melhorar a consistência de outros produtos tais como papel, toalhas, películas, embalagens e cápsulas farmacêuticas, conforme relatórios publicados por Australian Fisheries (44).

Já existem processos mecânicos para a preparação parcial de farinha de camarão, quando se necessitam produtos de teor proteico mais elevado. Estes processos consistem em secar os resíduos crus até um nível de 8% de umidade ou menos. Depois, estes já secos são moídos até o tamanho de uma

partícula de 1/4 de polegada. Desta forma o impulso gerado na moagem reduz os constituintes proteicos a partículas de menor tamanho que as do exoesqueleto. Esta manobra facilita a separação, pela passagem através de uma peneira menor (peneira standard nº 12 U.S.A.), resultando um produto do tipo "concentrado proteico".

A eficiência do processamento na remoção do material esquelético é da ordem de 73% a 79%. Nota-se também, a redução do nível de cálcio e um significativo aumento do conteúdo proteico quando se compara a análise antes e depois do processo (33) conforme se vê no quadro nº 5.

<u>QUADRO Nº 5</u>		
<u>Análise aproximada da farinha de camarão submetida ao processo de concentração mecânica após a secagem</u>		
	<u>Antes do processo</u> %	<u>Depois do processo</u> %
Umidade	5,7	6,4
Proteínas	28,1	58,5
Gordura	4,4	6,0
Quitina	12,5	2,1
Cinzas	44,4	16,8
Cálcio	18,0	5,7
Fósforo	1,2	0,9
Fonte: (33)		

Outra finalidade para estes sub-produtos foi estudada pelo laboratório biológico do "National Marine Fisher-

ies Service", de Galveston, E.U.A., onde se aplicou um método visando à utilização das cabeças de camarão no preparo de um alimento para a maturação sexual e crescimento de camarões cultivados. O tratamento consistiu em moer as cabeças, tratá-las com ácido clorídrico concentrado em pH de 1,8 e deixá-las repousar de 6 a 24 horas, em temperatura ambiente. A seguir, estas foram neutralizadas com hidróxido de sódio até atingir um pH neutro. Adicionou-se 1% de colesterol, 0,2% de óleo de milho, 2,4% de dextrosa e 1% de complexo vitamínico. A mistura obtida aglutinou-se e foi seca em túnel de ar em temperatura ambiente (25).

A "U.S. Patent" 3264, de 16 de agosto de 1966, descreve um método para a manufatura de material aromatizante de camarão ou lagosta. Por este processo, os resíduos são lavados com água corrente ou com salmoura, a fim de eliminar os detritos digestivos. A seguir, são prensados e a torta resultante é moída e acidificada até um pH de 4,5 a 5,5. Faz-se outra moagem (incluindo conchas e porção fibrosa) até alcançar um nível coloidal com um tamanho de partículas entre 10 a 100 micra. O material é seco em "spray" ou em estufa. O produto resultante não é higroscópico, não rancifica facilmente e pode ser usado como aromatizante para molhos, queijos, biscoitos e similares. Ele confere excelente sabor e é usado para consumo humano, pois apresenta, entre outras vantagens, baixo teor bacteriano (21).

## 2.6. - Processos enzimáticos para a recuperação de proteínas em resíduos de pescado e crustáceos

Os procedimentos, para a recuperação de resíduos de pescado pelo emprego de enzimas em geral, não têm avançado além dos estágios de laboratório e de planta-piloto. Conforme vários autores, os concentrados proteicos produzidos pela ação de enzimas mantêm, usualmente, as características organolépticas da espécie, conservando ainda suas propriedades nutritivas (27).

Conforme já mencionamos, os produtos resultantes da hidrólise de proteínas de pescado são utilizados no preparo instantâneo de sopas ou como suplemento de produtos alimentícios à alimentação humana. A partir das proteínas de pescado também se podem preparar peptonas para uso bacteriológico (4).

Um dos mais recentes processos enzimáticos desenvolvidos, e que constitui patente "3,513.071 U.S.A.", se destina a liberar e remover o tecido das carapaças, daí resultando um produto rico em nutrientes (35).

Em recentes experiências de laboratório, foi testada a atividade proteolítica de 23 enzimas, comercialmente disponíveis, com o fim de solubilizar a proteína de pescado; Entre estas figuram a papaina, a ficina, a bromelina, a pepsina, bem como, enzimas de origem fúngica e bacteriana; Estas foram testadas em pH 7,0 em temperatura de 40°C. e uma hora de contato. Os resultados mostraram que as preparações com ficina, foram as mais eficientes. Quando a digestão leva

va mais de uma hora, a papaina, pepsina e pancreatina mostraram-se mais promissoras. Os produtos solúveis resultantes desta experiência foram criticamente baixos em triptofânio e em aminoácidos livres. Com hidrolisados de merluza, as concentrações de triptofânio foram baixas em condições ácidas e a recuperação de histidina foi pobre em condições neutras ou ligeiramente alcalinas. Com proteases alcalinas provenientes do Bacillus subtilis em pH 8,5 houve boa recuperação de histidina e triptofânio (27).

Com a finalidade de verificar o efeito da esterilização e do pH, Tarky (42) realizou experiências com resíduos de pescado, incubando-os a 37°C., por períodos de 1 a 12 horas; o pH era ajustado a 2,0 e adicionava-se ainda pepsina a 0,1%. Os resíduos assim tratados foram melhores, quando não havia prévia esterilização, sendo que o período de tempo mais adequado foi de 4 horas.

2.7. - Composição química dos resíduos de camarão e outros crustáceos

2.7.1. - Composição química em geral

Hansen, em 1971 (24) indicou a ocorrência de variação percentual entre os resíduos de camarões de tamanho inferior ao comercial, apontando ainda diferenças na composição química destes quando descascados manual ou mecanicamente. Nos quadros nºs 6 e 7 pode-se apreciar a variação na composição de resíduos de origem diversas, apontados pelo autor acima mencionado.

<u>QUADRO Nº 6</u>				
<u>Composição química percentual de resíduos de camarões frescos, de camarões de pequenas dimensões e de mistura destes</u>				
	A*	B**	C***	D****
Proteína crua	8,24	10,59	15,18	10,39
Gordura	0,64	1,09	1,28	0,95
Fibra crua	5,07	4,21	1,51	4,13
Cinzas	9,79	8,31	4,60	8,32
Água	76,26	75,80	77,43	76,21

A\* = Resíduos de camarões descascados à máquina.

B\*\* = Resíduos de camarões descascados manualmente.

C\*\*\* = Camarões pequenos (inferiores ao tamanho comercial).

D\*\*\*\* = Mistura de A, B e C.

Fonte: Hansen. Notas sobre a industrialização do camarão (24).

<u>QUADRO Nº 7</u>				
<u>Resíduos de camarão de pequenas dimensões e da mistura destes quando processados até 90% de matéria seca</u>				
	A*	B**	C***	D****
Proteína crua	31,24	39,38	60,53	39,31
Gordura	2,43	4,05	5,11	3,59
Fibra crua	19,22	15,66	6,02	15,62
Cinzas	37,11	30,91	18,34	31,48

A\* = Resíduos de camarões descascados à máquina

B\*\* = Resíduos de camarões descascados manualmente

C\*\*\* = Camarões pequenos (inferiores ao tamanho comercial)

D\*\*\*\* = Mistura de A, B e C.

Fonte: Hansen. Notas sobre a industrialização do camarão (24)

Nos quadros 6 e 7 vê-se que o trabalho do operário no processo de remoção manual da cabeça, influi na quantidade de substância proteica aderida à região cefalotorácica do crustáceo. Isto é também confirmado por Hackman, (23) que também comprovou que, com a operação manual, a quantidade de substâncias proteicas dos resíduos é superior àquela encontrada na operação mecânica.

### 2.7.2. - Composição em aminoácidos

A literatura consultada não revela muitas referências sobre a composição em aminoácidos da proteína dos resíduos de camarão, existindo, todavia, informação sobre a composição da farinha de resíduos conforme se pode verificar no trabalho de Kónosu e colaboradores (28) no quadro nº 8.

<u>QUADRO Nº 8</u>	
<u>Conteúdo em aminoácidos de farinha de resíduos de camarão</u>	
<u>Aminoácidos</u>	<u>g/100g de proteínas</u>
Ac. aspártico	11,7
Ac. glutâmico	17,5
Alanina	6,0
Arginina	9,0
Cistina	1,0
Fenilalanina	4,4
Glicina	4,7
Histidina	1,9
Isoleucina	3,8
Leucina	8,6
Lisina	9,4
Metionina	2,8
Prolina	3,7
Serina	4,2
Tirosina	4,1
Treonina	4,1
Triptofânio	1,0
Valina	4,4

Fonte: Kónosu. Aminoacid composition of shell fish (28)

No Ceará, Bastos, (3) analisou a composição em aminoácidos de farinha de lagosta bem como em solúveis de cabe-

ça de lagosta, cujos resultados se encontram no quadro nº 9. Neste, notam-se algumas diferenças para mais em alanina e histidina e para menos em valina. Quanto à prolina ela é totalmente ausente na porção solúvel.

<u>QUADRO Nº 9</u>		
<u>Composição em aminoácidos de farinha e de solúveis de lagosta</u>		
<u>Aminoácidos</u>	<u>Farinha</u>	<u>Solúveis</u>
	%	%
Ac. aspártico	11,2	11,2
Ac. glutâmico	15,5	18,0
Alanina	3,1	7,0
Arginina	6,4	2,8
Fenilalanina	5,2	5,7
Glicina	7,9	7,0
Histidina	2,4	4,1
Isoleucina	5,2	5,8
Leucina	7,2	8,0
Lisina	6,0	5,6
Metionina	2,0	2,8
Prolina	4,2	-
Serina	4,0	4,1
Treonina	5,3	4,6
Tirosina	5,2	1,7
Valina	9,5	6,4

Fonte: Bastos (3)

### 2.7.3. - Componentes da casca de camarão

A quitina, componente do exoesqueleto do camarão, aparece expressa como fibra nas análises de composição. Nas carapaças, ela se encontra associada a um composto proteico e carbonato de cálcio (34). A quitina é um polímero, composto de cadeias não ramificadas do tipo B(1-4)N-acetil D-glucosamina, de estrutura similar à celulose, e está sempre associada à proteína com a qual forma enlaces covalentes (23).

Diversas investigações têm sido levadas a efeito visando à determinação do nitrogênio da quitina. Assim, Brown (8) estabeleceu que, da proteína total que se encontra nos resíduos de camarão, 3,3 a 3,5% provêm do nitrogênio da quitina. Todavia, Gallardo e Contreras (20) encontraram 10,84% de hexosamina em farinha de camarão e "lagostins" e que se acha quase que exclusivamente em forma de quitina. Estes autores relatam ainda que o nitrogênio da hexosamina representa 12,4% do nitrogênio total da farinha.

De qualquer forma, este componente, muito embora pareça de menor importância, denota, através das análises apontadas, como contendo apreciável quantidade de material nitrogenado.

### 2.7.4. - Outros componentes nos resíduos de camarão

A composição em ácidos graxos na gordura da farinha de camarão foi determinada no "Laboratório do Instituto de Fomento Pesqueiro de Chile" (I.F.O.P.) pelo emprego de cromatografia gasosa. Foi determinado que os ácidos palmíti-

co (C16:0), Palmitolêico (C16:1), Oleico (C18:1), Eicosapentanôico (C20:5), e decosahexanôico (C22:), eram os mais importantes em porcentagem. Este estudo revela ainda que a gordura de farinha de camarão contém ácidos graxos com elevado número de C bastante insaturados. O óleo de camarão é genericamente chamado de óleo de astacina e contém astacina, vitamina "A" e caroteno (40).

No que diz respeito ao conteúdo vitamínico dos resíduos de camarão, González (22) relata que, ao tratar estes resíduos com vapor e comprimi-los, conseguia extrair solúveis aquosos, ricos em vitaminas hidrosolúveis, entre as quais a vitamina B<sub>12</sub>, além de outras do complexo "B".

#### 2.8. - Estado de frescor

A utilização de resíduos de camarão na elaboração de produtos para consumo humano, encontra limitações no que diz respeito ao estado higiênico-sanitário da matéria prima. A razão principal reside no fato do cefalotórax ser a região que compreende a cabeça em contigüidade com o aparelho digestivo e, onde, além de se encontrar material alimentício já digerido ou em processos de digestão, ocorrem ainda alterações deteriorativas, enzimáticas ou bacterianas. Assim é que com o envelhecimento, os líquidos digestivos migram, se infiltram e amolecem os tecidos do tórax e da cauda, fato que se traduz por perda de consistência, sabor, odor, depreciação geral e perda considerável de matéria prima (24).

Segundo Pedraja (38), cuja opinião é concordante com a maioria dos autores, as causas das modificações na composição do camarão podem ser atribuídas principalmente aos

seguintes fatores:

1. - Enzimas do próprio músculo do camarão
2. - Atividade microbiológica da flora normal de contaminação
3. - Enzimas bacterianas
4. - Combinação de 1, 2 e 3
5. - Interação de substâncias formadas por 1, 2, 3 e 4.

A deterioração do camarão manifesta-se pela formação de substâncias com odor desagradável, deterioração do sa bor e perda da cor. O manuseio inadequado nos barcos resulta em dano mecânico na pele e nos músculos, o que facilita a in vasão mais rápida das bactérias ambientais. As modificações bioquímicas tomam lugar concomitantemente, principalmente quando as temperaturas se mantêm elevadas, ou quando os produtos são guardados em meio ambiente e, devido ainda à alta atividade das catepsinas, peptidases, decarboxilases e desaminases que se formam na flora microbiana.

#### 2.9. - Processamento dos subprodutos hidrolisados na preparação de sopas desidratadas

Segundo Knobl (27), pela aplicação dos processos básicos clássicos, o hidrolisado obtido é separado da porção sólida não digerível por centrifugação, e o líquido clarificado resultante é seco pelo sistema de atomização "spray". Obtém-se assim um produto solúvel consistindo de mistura de peptídeos, polipeptídeos e alguns aminoácidos livres.

Para o preparo de sopas, usando como matéria prima

ostras e camarões, tem-se usado enzimas proteolíticas que atuam modificando a estrutura muscular, e aos hidrolisados assim obtidos são adicionados ingredientes tais como amido solúvel, condimentos e antioxidantes. Estes são então secos para alcançar menos de 10% de água pelo sistema de atomização "spray", em tambores rotativos "Drum drying", a vácuo ("vacuum drying") ou então são liofilizados ("freeze drying") (21).

Para os diversos tratamentos visando obter-se um produto em pó (21) existem várias patentes. Assim, a patente nº "U.S. 3,201,260; August 17, 1965" de propriedade da "Canadian patents and Developments LTD", detalha um processo pelo qual a carne fresca ou seca de camarão é tratada com solução de cloreto de sódio e fosfato mono e disódico e logo misturada com protease fúngica e incubada a 45°C por 2 horas. Ao caldo assim obtido é, posteriormente, adicionado glutamato de sódio e a mistura processada em secador de rolos. Obtém-se, desta forma, um produto seco e pronto para o uso e que contém normal quantidade de proteínas e alto conteúdo de carboidratos e sais minerais.

O quadro nº 10 apresenta a composição química de extrato de ostras e de camarão processados da forma que acabamos de descrever.

QUADRO Nº 10

Composição química de extrato de camarão e de ostras

	<u>Extrato de ostras</u> %	<u>Extrato de camarão</u> %
Umidade	5,93	7,89
Proteínas	19,72	25,25
Carboidratos	49,76	54,00
Gordura	1,11	1,62
Cinzas	23,48	11,24
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Fonte: (21)

### 3. - MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. - Material

##### 3.1.1. - Camarão, resíduos de camarão e condimentos

Nosso material de estudo consistiu de camarão e resíduos de camarão. Assim é que três lotes de camarão rosa (Penaeus brasiliensis) de 10 kg. cada, foram adquiridos em frigorífico local, em diferentes dias, nos meses de novembro e dezembro de 1974. Por ocasião da compra, o produto se encontrava nas condições habituais de comercialização, isto é armazenado em refrigerador e coberto com uma camada de gelo picado.

Também um lote de 50 kg de resíduos de camarão foi coletado em uma indústria pesqueira de Santos. Este material consistiu, principalmente, de cabeças de camarão rosa misturadas a alguns fragmentos rejeitados. A quantidade total foi distribuída em bolsas de polietileno de 5 kg cada e estas foram congeladas a  $-18^{\circ}\text{C}$  até sua ulterior utilização.

Os outros componentes utilizados para a formulação de sopas consistiram de amido de milho ou de batata, condimentos diversos, vegetais desidratados e gordura vegetal hidrogenada.

##### 3.1.2. - Aditivos

Os aditivos permitidos por lei utilizados neste trabalho foram:

- 1) lecitina de soja de pureza técnica
- 2) mistura comercial de B.H.T. e B.H.A. dissolvida

em óleo vegetal

3) glutamato monossódico 99% de pureza.

3.1.3. - Reagentes analíticos

Trimetilamina hidrocloreto

Formaldeído

Ac tricloroacético

Outros reagentes e drogas comuns em laboratórios.

3.1.4. - Enzimas utilizadas

Biopraxe PN (100) - protease de Bacillus subtilis  
50,000 unidades proteolíticas.

Viokase - extrato enzimático de pâncreas de porco.  
- 4,N,F, Pancreatin.

Bromelina - protease de abacaxi - Série: G-02-74.

3.1.5. - Aparelhos de laboratório

Centrífuga refrigerada. marca Sorvall, Tipo RC2-B,  
20,000 r.p.m. Newton, Connecticut, 06470 - U.S.A.

Colorímetro spectronic 20. Perkin-Elmer

Agitadores magnéticos, digestor e destilador de nitrogênio.

Medidor de pH. marca Horiba H-5

Banho-Maria e outros aparelhos de uso comum

3.1.6. - Equipamentos de laboratório

Secador duplo de rolos. (Twin drum dryer), com sis

tema elétrico de aquecimento. Marca I.C.M.A. - Campinas, S.P. Brasil.

Moedor - Filizola, modelo "Luxo 2" Brasil.

Evaporador centrífugo. tipo centri-term, Modelo L.T.-1B-2 marca "Alfa Laval", com as seguintes condições de evaporação:

temperatura da camisa de evaporação 80°C;

temperatura da câmara de evaporação 38°C a 40°C;

pressão da camisa de vapor -0,5 kg/cm<sup>2</sup>;

pressão da câmara de evaporação -0,88 kg/cm<sup>2</sup>.

Liquidificador, peneira e outros equipamentos de uso comum.

### 3.2. - Métodos

#### 3.2.1. - Preparação de resíduos a partir de camarões inteiros

As cabeças dos camarões foram, manualmente, removidas e o total deles, bem como a parte comestível, pesados separadamente. Cincoenta camarões foram pesados individualmente com o objetivo de se obter a média da relação de peso da cabeça e do corpo.

Com o objetivo de remover os detritos digestivos e outras impurezas, os resíduos, (cabeças) foram então lavados com salmoura a 2% previamente resfriada com gelo em escamas à temperatura de 2°C.

### 3.2.2. - Emprego das enzimas nos testes de laboratório

Foram preparadas e testadas três enzimas, as quais já haviam demonstrado sua eficiência no tratamento de proteínas de origem animal para seu melhor aproveitamento.

A "Biopraxe", que é uma protease derivada do Bacillus subtilis e que é amplamente utilizada na extração de óleo de fígado de tubarão e de outros peixes.

A "Viokase", que é um extrato enzimático de pâncreas de suínos e que contém protease, lipases e amilases tendo sido empregada na preparação de concentrados proteicos de peixe (30).

A "Bromelina", que é outra protease extraída de abacaxi e empregada na preparação de substitutos lácteos com proteína de pescado (30).

Além da digestão pelo emprego destas enzimas, testou-se também a capacidade de autodigestão dos resíduos, pois estes contêm a maior parte das enzimas digestivas, especialmente aquelas dos apêndices pilóricos e do pâncreas.

Finalmente, empregamos também o tripolifosfato de sódio em combinação com a autodigestão a fim de se tentar alcançar um maior grau de solubilização dos componentes proteicos.

### 3.2.3. - Digestão dos resíduos de camarão nos testes de laboratório

Os resíduos de camarão tratados pela salmoura fria a 2% foram enxaguados com água clorada e, a seguir, triturados em liquidificador durante 60 segundos, sem qualquer adição de líquido. Porções de vinte gramas deste material, já homogeneizado, foram distribuídos em tubos de 60 ml, providos de tampas de rosca e conservados no gelo.

As enzimas foram preparadas no momento de seu uso. Em três tubos de ensaio contendo 5 ml de cloreto de sódio a 1%, foram adicionados 75 mg de cada uma das enzimas. Após agitação e completa dissolução, obtivemos solução de enzimas contendo 15 mg de substância ativa por ml.

A cada tubo contendo os resíduos homogeneizados de camarão foi adicionado um ml de cada solução enzimática (15 mg de substância ativa), obtendo-se séries de tubos de resíduos adicionados de Bromelina, Viokase e Biopraxe, que foram, a seguir, incubados em temperatura adequada.

Em outra série de provas foram testados 2 ml de cada preparação enzimática, correspondentes a 30 mg de substância ativa. O pH das amostras foi de 8,1 a 8,3, valor natural do substrato.

A incubação foi feita a 58°C durante um prazo de tempo que variou entre zero e 5 horas. Durante o tempo de incubação, os tubos eram agitados ocasionalmente e retirados, a cada hora, para controle da solubilização dos resíduos. Em seguida, procedeu-se à inativação das enzimas imergindo-se os tubos em água fervente por 10 minutos. O conteúdo de cada

tubo de ensaio foi então transferido para outro tubo e centrifugado a 10.000 r.p.m. por 10 minutos. Todo o líquido sobrenadante foi coletado e medido e uma alíquota deste foi reservada para determinação de nitrogênio total.

Branco apropriados foram incluídos em cada teste. O branco de tempo "zero" para cada um dos tratamentos, era inativado pelo calor logo após o preparo e a seguir centrifugado a 10.000 r.p.m.

Os brancos incubados eram tirados juntamente com as amostras, também incubadas com enzimas e, a seguir, tratados da mesma forma.

No caso de polifosfatos, os resíduos eram misturados com 1 ml de solução de tripolifosfato de sódio a 10% e incubados sem adição de enzimas.

Os testes com resíduos cozidos foram realizados pela imersão dos tubos contendo 20 gramas do material em água fervente por 10 minutos. Em seguida, os tubos eram esfriados em água corrente e tratados da mesma forma que os resíduos crus.

#### 3.2.4. - Digestão de resíduos em quantidades de um ou mais quilogramas

Para este tipo de experimentação, os resíduos eram moídos num moedor provido de chapa de 8mm do tipo utilizado para trabalhar com carne. Quantidades de um kg de pasta foram introduzidas em frascos de erlenmeyer de 2 litros e deixados em banho-maria de temperatura constante a 58°C. As condições de concentração da enzima e o pH foram idênticas às dos testes de laboratório, exceto, o tempo de digestão, que

foi fixado em 2 horas. Além disso, a recuperação do material solubilizado foi efetuada através de peneiração em vez de centrifugação. Para a separação foi utilizada uma peneira de malha U.S.B.S. nº 30, deixando-se escorrer livremente o líquido durante 5 minutos e, logo, aplicando-se sobre a torta resultante um disco de 10 kg de peso por outros 5 minutos. A fração peneirada total e a torta eram pesadas e, logo a seguir, os solúveis eram inativados, por imersão em água fervente por 30 minutos. Alíquotas deste material foram tiradas para as análises químicas posteriores.

#### 3.2.4.1. - Ensaio em planta piloto

Foram realizados dois ensaios em escala de planta piloto, com quantidades superiores a um quilograma de resíduos em cada. Para estes ensaios usamos um total de 30 quilos de resíduos do "lote industrial" que foram previamente lavados com solução de cloreto de sódio a 2%, enxaguados e moídos. A pasta resultante foi distribuída em recipientes em quantidade aproximada de 3 quilos em cada um. A seguir, os recipientes eram mergulhados em banho com temperatura de 58°C, por 120 minutos. Quinze quilos do total deste material foram digeridos pela "Viokase" 0,5% e os outros quinze quilos foram autolizados na presença de polifosfato de sódio a 0,5%. O pH foi de 8,1 e durante a incubação agitamos ocasionalmente. A recuperação dos solúveis e a inativação das enzimas foi feita na mesma forma que para as quantidades de um quilo.

#### 3.2.5. - Concentração dos solúveis

Os 9 quilos dos solúveis inativados obtidos foram

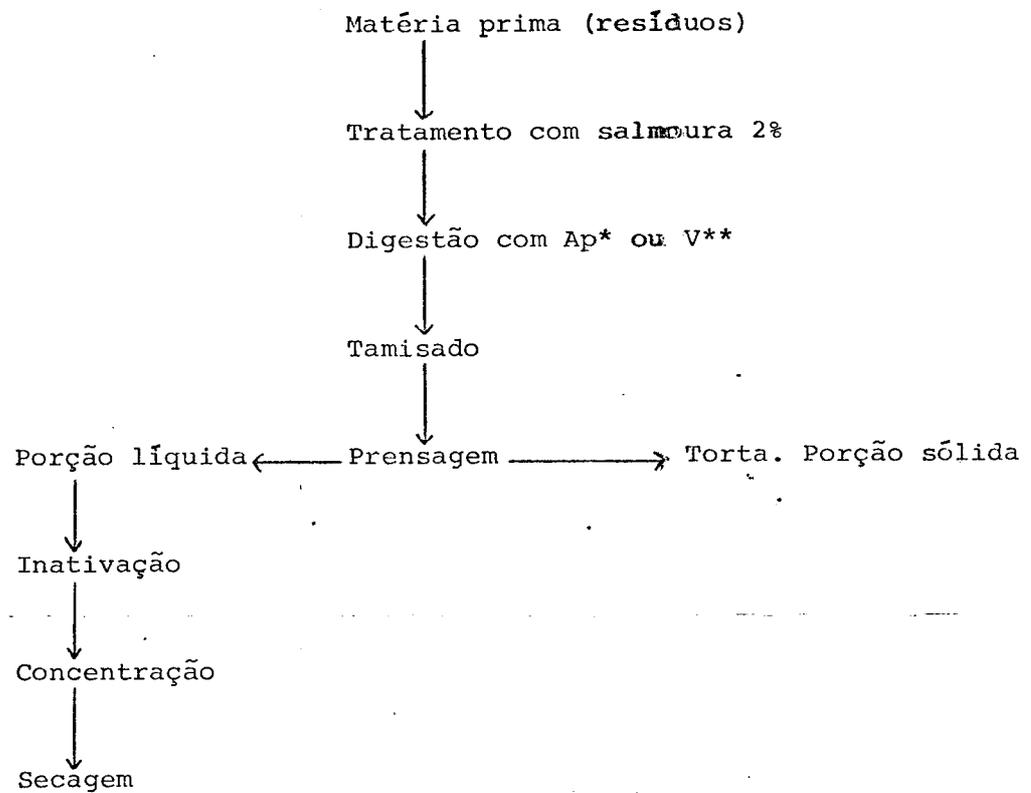
concentrados em evaporador centrífugo "Centri-term" à temperatura de 80°C, com um vácuo de -0,88 kg/cm<sup>2</sup> e pressão de vapor de -0,5 kg/cm<sup>2</sup>. O líquido foi concentrado até 39% de sólidos totais e, a seguir, congelado e guardado para as provas de desidratação.

### 3.2.6. - Secagem dos solúveis concentrados

Ao produto proteico concentrado com consistência de xarope, adicionamos amido de milho ou de batata em quantidades variáveis de 14% a 44%, gordura vegetal hidrogenada na quantidade de 5,4% a 15%, lecitina de soja 0,55%, e antioxidante "Embanox" 0,05%.

A mistura de proteínas, amido, gordura e antioxidante foi homogeneizada e manualmente alimentada no secador duplo de rolos para a obtenção de flocos de resíduos de camarão. Esta secagem foi realizada a 0,58 r.p.m. e a temperatura, na superfície dos cilindros, se mantendo entre 130°C e 150°C. Nas condições de nosso trabalho, o tratamento térmico do produto foi por um tempo de contato inferior a 35 segundos. Pequenos ajustes tiveram que ser feitos ainda no secador, em função do conteúdo de amido de cada fórmula.

Fluxograma para a obtenção dos flocos de resíduos de camarão



Ap\* = Autólise na presença de polifosfatos

V\*\* = Viokase

O quadro nº 11 mostra as proporções usadas na seca gem do produto no secador de rolos.

<u>QUADRO Nº 11</u>				
<u>Desidratação no secador de rolos, de fórmulas base contendo quantidades variáveis de concentração de resíduos de camarão amido e quantidades fixas de lipídeos, lecitina e antioxidantes</u>				
Ingredientes	Mist nº 1	Mist nº 2	Mist nº 3	Mist nº 4
Solúvel concentrado de resíduos de camarão (39% S.T.)	(%) 86,00	(%) 70,00	(%) 60,00	(%) 50,00
Amido de milho ou batata	14,00	24,00	34,00	44,00
Gordura vegetal hidrogenada	-----	5,40	5,40	5,40
Lecitina de soja	-----	0,55	0,55	0,55
Mistura antioxidante *	0,05	0,05	0,05	0,05

\* =Embanox. Produto comercial contendo 18% de B.H.T. e 20% de B.H.A. dissolvidos em óleo comestível.

### 3.2.7. - Fórmulas de sopa

Tendo como base flocos de resíduos de camarão, as sopas desidratadas foram formuladas empregando-se uma mistura (Base "A") que continha os seguintes ingredientes:

BASE "A"

g

Amido modificado "National" Tom-Ex 102*	35,00
especial para sopas	
Amido de milho ou batata	11,00
Leite em pó integral	35,60
Cebola em pó	11,00
Cloreto de sódio comercial	5,20
Salsa desidratada	1,20

\* = Este material contém amido, pàprica, glutamato monossódico, ácido cítrico e outros condimentos (National Starch an Chemical Corporation U.S.A.)

À base "A" foram adicionadas quantidades variáveis de flocos de resíduos de camarão e 5% de camarão seco, tendo-se obtido as combinações constantes no quadro nº 11a.

<u>QUADRO Nº 11a</u>					
<u>Formulação de sopas de camarão a base de solúveis de cabeças</u>					
	Sopa Nº 1	Sopa Nº 2	Sopa Nº 3	Sopa Nº 4	Sopa Nº 5
% de base "A"	100,00	85,00	75,00	65,00	55,00
% de flocos de camarão	-----	10,00	20,00	30,00	40,00
% de camarão seco	-----	5,00	5,00	5,00	5,00

3.2.8. - Análises químicas da matéria prima, produtos intermediários e produto final

3.2.8.1. - Umidade

Determinada pelo método 14003, A.O.A.C.; 10a. edição, 1965 (2).

3.2.8.2. - Proteínas

(Nx6,25) empregou-se o método micro-kjeldahl

3.2.8.3. - Lipídeos

Essa determinação foi obtida por dois métodos: Um para o produto seco e outro para o produto úmido.

Produto seco - Empregou-se o método de extração em aparelho de Soxhlet, com éter de petróleo (40°C ponto de ebulição) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Antonacopolos) 1969 (1).

Produto úmido - Usamos o método de Blig and Dyer (5) pelo qual não é necessário secar a amostra para extração de lipídeos num sistema ternário de metanol, água e cloroformo. 2:1:2.

3.2.8.4. - Sólidos totais

Determinados pelo método 18010 A.O.A.C. 10a. edição 1965 (2).

3.2.8.5. - pH

Determinado em potenciômetro H-5 Horiba.

#### 3.2.8.6. - Trimetilamina (T.M.A.)

Determinação colorimétrica, segundo o método de Dyer (17), modificado pelo uso de KOH ao invés de  $K_2CO_3$ , para diminuir a interferência da dimetilamina, conforme Castel (11). A leitura foi feita a 410 nm, em colorímetro Spectronic 20 Perkin-Elmer e os resultados expressos em mg de N. por 100 gramas de amostra.

#### 3.2.8.7. - Bases voláteis totais

(B.V.T.) Determinadas pelo método de Luecke and Geidel com deslocamento das bases pelo MgO. O destilado era recolhido em ácido bórico a 2%, usando-se indicador misto de vermelho de metila e verde de bromocresol. Os resultados foram expressos em mg/100g da amostra.

#### 3.2.8.8. - Cinzas

Determinadas pelo método 23006, A.O.A.C. 10a. edição 1965 (2).

#### 3.2.8.9. - Composição de aminoácidos do concentra do

Determinação dos aminoácidos - Determinados pelos métodos de hidrólise das proteínas em alimentos para determinação de aminoácidos, descritos na "Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos" (18). A determinação qualitativa e quantitativa dos aminoácidos foi feita, usando-se o analisador Beckman modelo 120 C.

### 3.2.8.10. - Nitrogênio da casca do camarão

A torta resultante da digestão por 2 horas com Viokase foi submetida a um novo tratamento com Viokase a 5% e 50°C por 24 horas, a fim de se obter uma desproteínização a mais completa possível. As cascas foram então lavadas, por várias vezes, com solução salina a 1% e, a seguir, com água destilada. A gordura eventualmente existente foi removida das cascas com metanol-cloroformio 1:1, por três vezes. As cascas assim limpas foram secas a 100°C durante 5 horas, moídas, e uma alíquota foi retirada para a determinação do conteúdo em nitrogênio pelo método de Kjeldahl.

### 3.2.9. - Análises microbiológicas

Foram realizados controles microbiológicos nas seguintes etapas:

- a. - matéria prima
- b. - resíduo digerido sem inativação das enzimas
- c. - resíduo digerido e inativado
- d. - produto concentrado, após evaporação
- e. - produto seco de mistura com amido e lipídeos.

Para a análise microbiológica, as amostras foram homogeneizadas em solução salina estéril 0,85%. Diluições de  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$  foram semeadas na superfície de placas de Petri contendo os meios seguintes:

Meio S.P.C. Agar Difco para contagem de aeróbios totais.

Meio Staphylococcus 110 para contagem de stafilococo-

cos.

Meio Agar Verde Brilhante para contagem de coliformes totais.

As placas, depois de semeadas, foram incubadas a 20°C durante 48 horas para as contagens de aeróbios totais e a 37°C, para stafilococos e coliformes.

#### 3.2.10. - Determinação da higroscopicidade dos flocos de resíduos de camarão

Amostras de flocos pesando 5 gramas foram colocadas em dessecadores contendo soluções de ácido sulfúrico a 58,0%, 49%, 42%, 38%, 28%, 24%, 19% e 13%. Estas concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proporcionam ambientes de umidade relativa de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90%, respectivamente. As placas metálicas contendo os flocos eram mantidas nos dessecadores e pesadas diariamente até peso constante.

#### 3.2.11. - Análise sensorial

Para esta análise foram usados os preparados para sopa de nºs 1, 2, 3, 4 e 5, já mencionados. Estes foram testados por uma equipe de 10 provadores, pelo emprego do método de "Ranking" (ordenação) e a escala hedônica de 9 pontos. Na ordenação os provadores colocavam as amostras em ordem de crescente de preferência e na escala hedônica usaram o critério "desde gostei muitíssimo" até "desgostei muitíssimo".

Modelo de ficha usada na análise sensorial

Nome: \_\_\_\_\_ Produto: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_\_\_

Prove, por favor, cada par de amostras independentemente e diga se existe alguma diferença entre elas. Assinale então o grau de diferença e indique sua preferência.

	<u>Existe Diferença?</u>		<u>Grau de Diferença</u>			<u>Preferência</u>
	Sim	Não	Nenhum	Peq.	Reg.	
1º par:	_____	_____	_____	_____	_____	_____
2º par:	_____	_____	_____	_____	_____	_____
3º par:	_____	_____	_____	_____	_____	_____
4º par:	_____	_____	_____	_____	_____	_____

Comentários: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

25.03.75

FTA/JLTF \*

Nome: \_\_\_\_\_ Data: \_\_\_\_\_

Produto: \_\_\_\_\_

Instruções: Você irá receber 4 amostras para provar e deverá dar sua opinião, usando as escalas abaixo para descrever sua preferência considerando apenas o sabor. Ignore outras diferenças.

Preferência                      Nº Amostra  
Primeira                              \_\_\_\_\_ + preferida  
Segunda                                \_\_\_\_\_  
Terceira                                \_\_\_\_\_  
Quarta                                  \_\_\_\_\_ - preferida

Nº da Amostra	Gostei Muito	Gostei Muito	Gostei Reg.	Gostei Lig.	Desg. Lig.	Desg. Reg.	Desg. Muito	Desg. Muito

Comentários: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

PIZ/JULY \*

#### 4. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A literatura nacional é extremamente pobre em dados sobre crustáceos, principalmente sobre sub-produtos como as cabeças. Desta forma tivemos que nos valer de alguns trabalhos alienígenos, principalmente japoneses e chilenos.

Os primeiros resultados referentes às características físicas e à composição química dos lotes de camarão empregados nesta pesquisa e que constituíram nossa matéria prima, estão ordenados nos quadros nº 12 e 12a, a seguir:

<u>QUADRO Nº 12</u>				
<u>Características físicas e composição química dos quatro lotes de camarão empregados para a obtenção das cabeças (resíduos)</u>				
<u>Características físicas</u>				
	<u>Lote Nº</u>	<u>Lote Nº</u>	<u>Lote Nº</u>	<u>Lote Nº</u>
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
				<u>Indus -</u>
				<u>trial</u>
Peso total da matéria prima em "kg"	10,00	10,00	10,00	50,00
Peso total das cabeças em "Kg"	2,90	2,96	3,30	-----
Peso médio por exemplar em "g"	58,30	56,30	51,00	-----
Peso médio de cada cabeça em "g"	17,00	16,70	16,80	-----
Porcentagem de cabeças (resíduos)	29,00	29,60	33,00	-----
pH	8,25	7,50	8,10	8,20

<u>QUADRO Nº 12a</u>				
<u>Características químicas dos resíduos</u>				
<u>Porcentagem</u>				
	Lote Nº	Lote Nº	Lote Nº	Lote Nº
	1	2	3	4
Conteúdo de água	75,00	74,80	78,00	79,00
Conteúdo de nitrogênio total	2,40	2,40	2,38	2,16
Conteúdo de nitrogênio volátil (mg/100g)	20,00	20,00	30,00	30,00
Conteúdo de lipídeos totais	2,10	1,82	1,70	1,84
Conteúdo de cinzas	4,00	3,85	3,80	3,72

Os lotes de camarão foram ordenados de acordo com o peso médio dos mesmos. Sendo que os lotes nº 1, nº 2 e nº 3 apresentaram um peso médio de 58,3g, 56,3g, e 51,0g, respectivamente. Resulta uma observação interessante demonstrando uma relação inversa entre o peso do corpo e o peso da cabeça. Assim, nota-se que os camarões pequenos apresentam maior porcentagem de resíduos (33%), quando comparados aos de maior peso que apresentam ao redor de 29%. O lote industrial foi coletado numa planta pesqueira de Santos. Sendo constituído de uma mistura de cabeças e alguns fragmentos de camarões mecanicamente danificados, representando o "tipo de matéria prima" que estaria disponível na indústria a fim de ser beneficiada.

Com respeito ao pH, trata-se de um material situado em faixa alcalina, devido, em parte, ao conteúdo de bases

nitrogenadas voláteis e, principalmente, aos carbonatos de cálcio da carapaça. A composição química demonstra que os resíduos têm um conteúdo de água entre 65% e 80%, valores que estão dentro da faixa normal dos produtos marinhos. O nitrogênio expresso como proteína, aproxima-se dos 15%, valor que pode ser considerado elevado, tendo em vista tratar-se de resíduos. Este valor, porém, está de acordo com dados encontrados na literatura (24). O conteúdo em lipídeos foi baixo, com valores aproximados de 2%, taxa que pode ser considerada normal.

#### 4.2. - Extração das proteínas dos resíduos de camarão

Os resíduos de camarão contêm uma porcentagem de nitrogênio solúvel de aproximadamente 35% do nitrogênio total. Esta porcentagem pode ser obtida por sua centrifugação ou prensagem. A recuperação dos 65% restantes depende de processo de solubilização que permita separar e extrair as proteínas do material quitinoso. Por tal processo, deveria se obter um produto aceitável do ponto de vista nutritivo e que apresentasse aroma de camarão o mais semelhante possível do produto natural.

A literatura menciona processos enzimáticos e de digestão com álcalis, para a recuperação das proteínas de resíduos de camarão. Optamos pelo primeiro, já que se sabe que o tratamento das proteínas com álcali produz isomerização dos aminoácidos com diminuição do seu valor biológico. Ocorre ainda a formação de lisino-alanina, um derivado de aminoácidos, que é de difícil absorção pelo organismo (15).

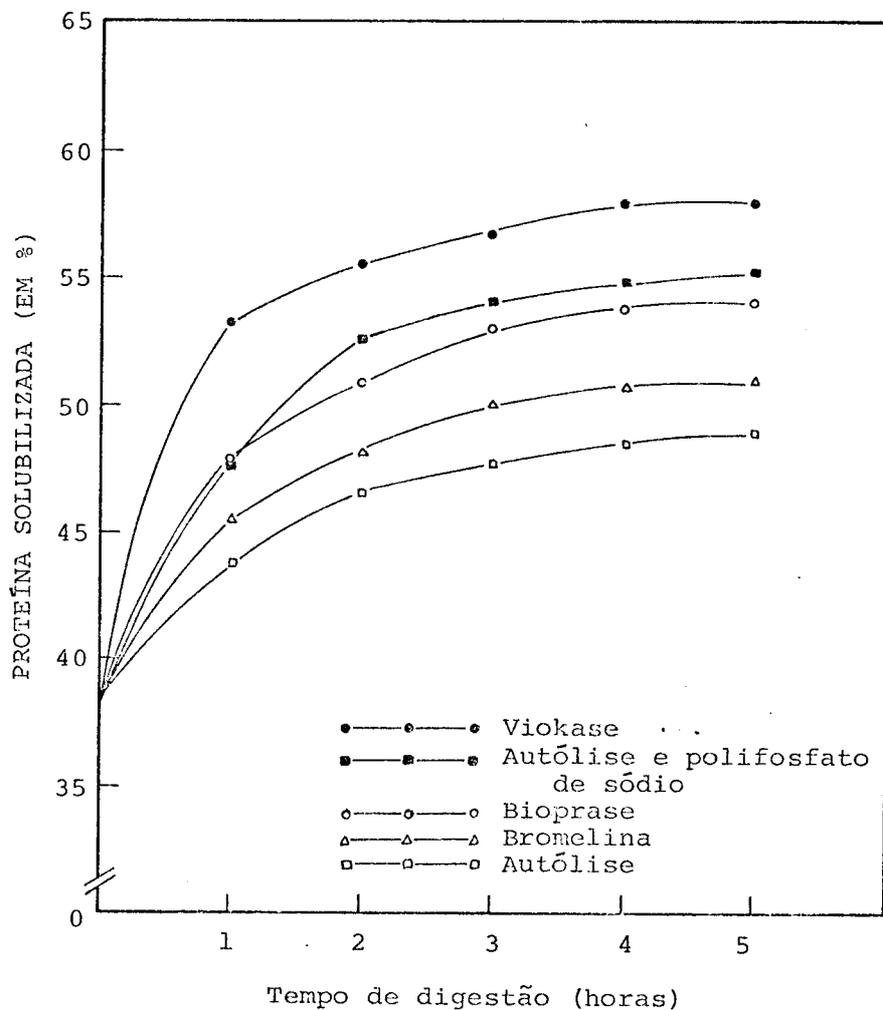
#### 4.3. - Influência do pH

O tratamento enzimático das proteínas pode ser efetuado em pH ácido ou alcalino, mas já que o material possui um pH de 8,2 pareceu-nos razoável utilizar esta condição, trabalhando com proteases neutras ou alcalinas. Além disso, a acidificação para hidrolizar em pH de 4,5 ou abaixo deste poderia dissolver parte do cálcio da carapaça introduzindo ions de sabor amargo. Naturalmente, um pH ácido teria permitido trabalhar com menos risco de crescimento de microrganismos mas as operações de acidificação e neutralização complicariam o processo em nível industrial.

#### 4.4. - Digestão dos resíduos crus e cozidos

A figura nº 1 mostra a porcentagem de proteínas de resíduos crus de camarão que foram solubilizados tanto com as três enzimas comerciais como pela autodigestão e também pela autodigestão em presença de polifosfato de sódio.

**UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL**



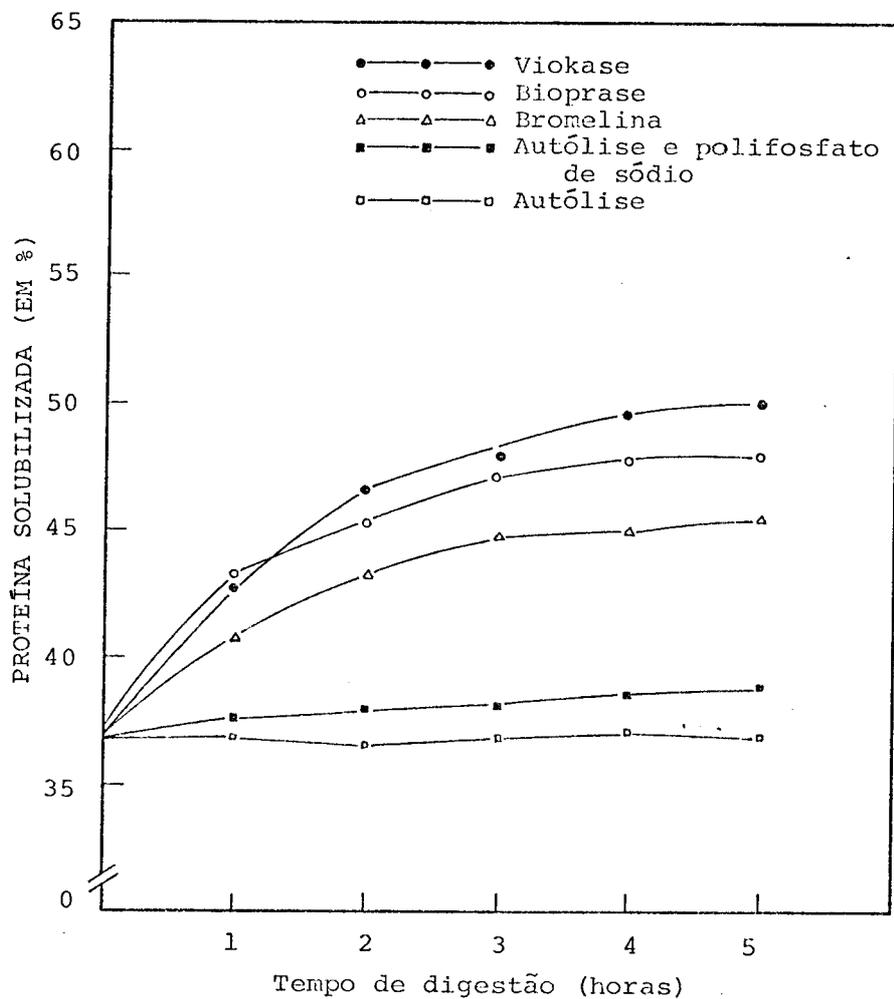
Condições: Substrato: 20 gr de resíduos de camarão, contendo 3,0 gr de proteínas  
 Relação Enzima/Substrato 1/200  
 Temperatura 58°C  
 pH = 8,1

FIGURA Nº 1  
 DIGESTÃO DE RESÍDUOS CRÚS PELO EMPREGO DE ENZIMAS E POR AUTÓLISE

Nota-se que nas condições de ensaio, a "Viokase" foi a enzima mais efetiva, logrando aumentar a porcentagem de proteínas solúveis desde 37,8% até 58%, durante 5 horas de hidrólise. A "Biopraxe" e a "Bromelina" alcançaram 54% e 51%, respectivamente, de proteína solúvel. A autólise, em condições naturais, rendeu 49% de solubilização, valor que deve ser considerado satisfatório já que sem adição de enzimas se conseguiu solubilizar aproximadamente 50% do material.

Iseki (26) testou diferentes enzimas proteolíticas presentes nos tecidos de animais marinhos, chegando à conclusão de que estes tinham uma atividade máxima entre 40°C e 60°C. Makinodam (31) caracterizou uma protease alcalina profusamente distribuída em espécies marinhas e que têm uma atividade ótima a 65°C. Outras proteases alcalinas foram constatadas no pâncreas e nos apêndices pilóricos de peixes (47). Um fato de certo modo importante é que a solubilização do material aumentou com o emprego de tripolifosfatos, conseguindo-se, desta forma, 55,5% (tratamento pela autólise em presença de 0,5% de tripolifosfato de sódio). Os polifosfatos adicionados a substratos cozidos sem atividade proteolítica têm menor efeito na solubilização das proteínas, como se pode observar através da figura nº 2; presumivelmente os polifosfatos atuam hidratando as proteínas (10, 32, 39), o que faz com que as partículas sejam mais permeáveis à proteólise.

Os resultados da digestão de resíduos previamente cozidos (figura nº 2) são inferiores às amostras cruas, o que demonstra que o efeito da autólise parece somar-se ao da enzima comercial, na porcentagem final da proteína solubilizada, como se mostra na figura Nº 1.



Condições: 20 g de resíduos de camarões cozidos, contendo 3,0 g de proteínas  
 Relação Enzima/Substrato = 1/200  
 Temperatura 58°C  
 pH = 8,1

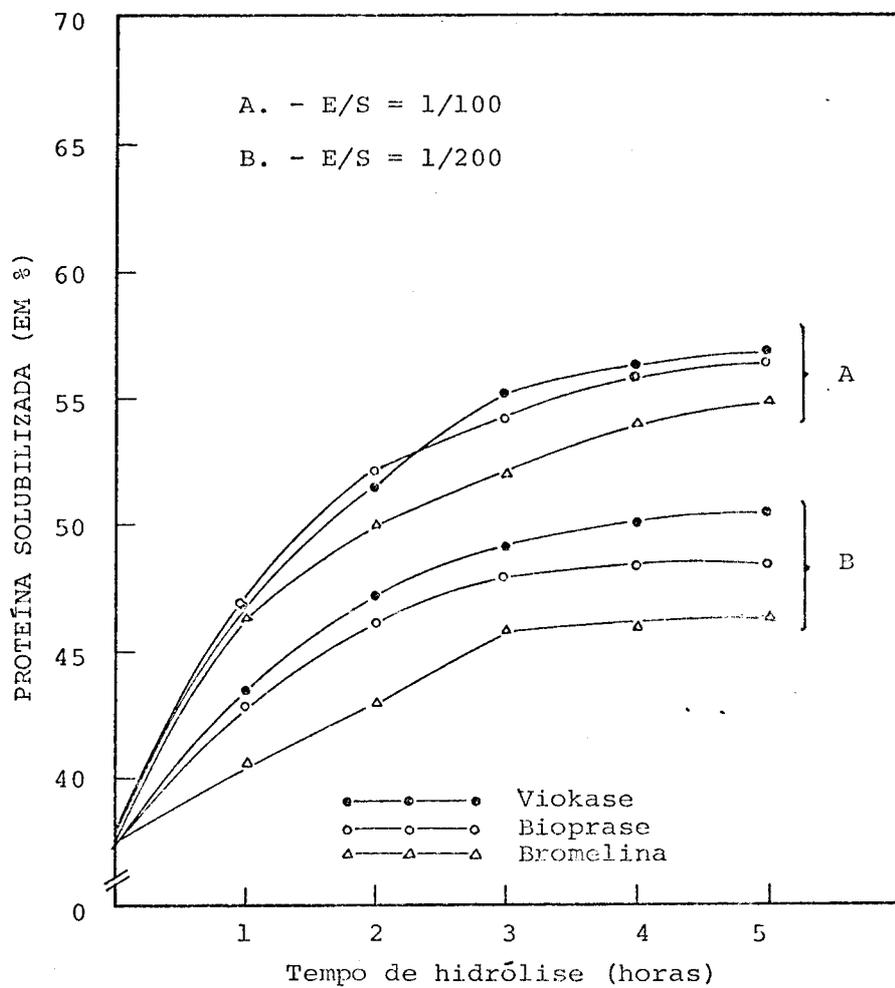
FIGURA Nº 2

DIGESTÃO DE RESÍDUOS COZIDOS PELO EMPREGO DE ENZIMAS

#### 4.5. - Influência da concentração de enzima

Com a finalidade de se comprovar se o aumento da relação de enzima de 1:200 para 1:100 produziria um aumento substancial dos solúveis, foi conduzido um teste empregando-se as três enzimas comerciais com substrato cozido e com proporção variável de enzimas. Os resultados deste ensaio constam na figura nº 3.

Na figura nº 3, observa-se que a maior concentração das enzimas não produz aumentos muito importantes na porcentagem de solubilização. Assim, observa-se que a solubilização para os resíduos cozidos, na relação 1:100 cresceu de um valor inicial de 37% para 56,1%, tanto para a Viokase como para a Biopraxe. Na diluição 1:200, o valor inicial cresceu de 37%, até 50% para Viokase, e de 48%, para Biopraxe. Deve-se considerar ainda que a concentração 1:200 corresponde a 0,5% de enzima, valor que se emprega para vários alimentos. A concentração 1:100 corresponde a 1% de enzima, valor que se justificaria só para produtos de custo elevado. No que tange à atividade da Bromelina, pode-se afirmar que tem sido mais baixa em todos os casos, provavelmente, porque o pH do substrato está pouco distante do seu ótimo que é 6-8 (48).



Condições: Substrato: 20 gramas de resíduos cozidos contendo 3,0 gramas de proteínas e quantidades variáveis de enzima com a relação de 1:100 e 1:200  
Temperatura = 58°C  
pH = 8,1

FIGURA Nº 3

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DAS ENZIMAS  
SOBRE A SOLUBILIZAÇÃO DO SUBSTRATO

#### 4.6. - Ensaio com quantidades de um ou mais quilos de substrato

Durante os ensaios de digestão em tubos de ensaio, notou-se que o material digerido se apresentava parte em solução verdadeira e parte em estado coloidal. As porcentagens de solúveis parecem corresponder somente à proteína em solução verdadeira, mas na prática este fato é pouco significativo, já que se pretende obter o máximo de recuperação do material solúvel. Deste modo, nos ensaios de um quilo ou superiores, decidiu-se substituir a centrifugação por um simples peneirado em malha fina nº 30, como já descrito anteriormente.

O quadro nº 13 revela o tipo de digestão por diferentes tratamentos de um quilo de resíduos passados em peneira e prensados para obter-se uma "torta" e uma fração líquida "solúvel".

QUADRO Nº 13

Resultado de quantidades de um quilo de resíduos de camarão cru por diferentes tratamentos

<u>FLUXOGRAMA</u>		<u>COMPOSIÇÃO QUÍMICA</u>					
<u>Matéria prima</u> (1000,00 gramas)	-----	Água	790,00g				
		S. totais	210,00g				
↓ <u>Digestão</u>	-----	Proteínas (nx6,25)	136,50g				
		Lipídeos	18,40g				
↓ <u>Prensagem</u>	-----	<u>Tratamentos</u>					
			<u>B</u>	<u>A</u>	<u>AP</u>	<u>BI</u>	<u>V</u>
↓	-----	Água	516,8	565,5	557,0	569,0	556,2
		Sólidos totais	70,2	90,0	101,0	92,0	93,0
→ Solúvel	-----	Proteínas	58,0	77,5	84,5	80,6	84,5
		Lipídeos	6,2	3,8	3,9	4,8	4,2
↓ <u>Torta</u>	-----	Água	273,2	225,0	233,0	221,0	233,8
		Sólidos totais	139,2	120,0	109,0	118,0	116,2
-----	-----	Proteínas	78,5	59,9	52,0	55,9	52,0
		Lipídeos	12,2	14,6	14,2	14,2	14,1

B = Resíduos de camarão homogeneizados, tamisados e prensados imediatamente. Corresponde a um branco.

A = Resíduos digeridos durante 2 horas a 58°C, inativados em água fervente, tamisados e prensados.

AP = Igual ao tratamento "A" com adição de 0,5% de tripoli-fosfato de sódio.

Bi e V = Resíduos digeridos durante 2 horas a 58°C, com 0,5% de Biopraxe e Viokase, respectivamente. Inativados, tamisados e prensados.

No quadro nº 13 podem-se observar, entre outros, os seguintes fatos:

a. - de um modo geral, o material submetido à digestão oferece um melhor rendimento de líquidos. Desta forma, notam-se que a amostra em branco produziu apenas 587 gramas de fração líquida, ao passo que as amostras tratadas produziram quantidades superiores, variando entre 650 e 661 g;

b. - a quantidade de lipídeos existente no solúvel é inferior à quantidade existente na torta, denotando que a porção sólida retém maior quantidade de gordura;

c. - os tratamentos que renderam maior quantidade de proteínas foram aquele pela autólise com polifosfatos e aquele por emprego de Viokase; ambos permitiram recuperar 84,5 gramas de proteínas de um total de 136,5 existente na matéria prima, ao passo que a amostra em branco utilizando idêntica quantidade de matéria prima produziu apenas 58 gramas de proteína.

Este mesmo ensaio foi repetido com substratos submetidos a cozimento, obtendo-se pesos da fração líquida superiores a 700 gramas. Todavia, o conteúdo em proteínas da fração total foi inferior ao das amostras cruas. Este fato indica que a cocção, se favorece a prensagem e tamisado, prejudica a extração das proteínas.

A torta resultante da prensagem é constituída por mais da metade dos sólidos totais da matéria prima, mas estes têm conteúdo de proteínas inferior ao da fração solúvel. Um fato tecnologicamente importante é que quase 80% dos lipídeos acumulam-se na torta, tal como ocorre com a farinha de

pescado (14), na qual os lipídeos de natureza estrutural (fosfolipídeos), ficam concentrados no resíduo. Este achado é de grande importância tecnológica visto que, como a fração solúvel com menor conteúdo de lipídeos tem maior probabilidade de conservar-se por mais tempo, não apresenta riscos de rancificação.

A recuperação dos sólidos totais e sua porcentagem podem ser apreciados no quadro nº 14, onde, tomando-se por base a recuperação das proteínas, pode-se verificar que a extração com Viokase (V) e a autólise com polifosfatos (AP) ofereceram o maior rendimento, produzindo 61,9% com resíduos crus. Nas amostras cozidas, verifica-se que as porcentagens são inferiores, alcançando cifra inferior a 50%. O valor de 61,9% de extração pode parecer baixo, entretanto deve-se considerar, principalmente, que nem todo o nitrogênio da matéria prima foi recuperado.

QUADRO Nº 14

Rendimento de extração das proteínas e sólidos  
totais de resíduos de camarão obtidos através  
de diferentes tratamentos de digestão

Substrato	Componentes	% de extração			
Resíduos crus		<u>A</u>	<u>AP</u>	<u>Bi</u>	<u>V</u>
	Sólidos totais	42,9	48,1	43,8	44,7
	Proteínas	49,7	61,9	59,0	61,9
Resíduos cozidos		----	----	40,0	40,5
	Proteínas	----	----	46,9	49,0

A, AP, Bi e V iguais ao quadro nº 13

4.7. - Influência da porcentagem da casca

O resultado do tratamento enzimático do material da casca permite fazer uma correção, por subtração, para o nitrogênio não extractável da quitina. Desta forma, o quadro nº 15 apresenta quantidade de casca e sua porcentagem em nitrogênio relativa à matéria prima do lote nº 1. Este quadro permite deduzir que, aproximadamente, 10% do nitrogênio total do resíduo úmido correspondem a nitrogênio ligado ao complexo quitina e carbonato de cálcio de casca. Esta dedução indica que, aproximadamente, 90% do nitrogênio estariam disponíveis para extração por procedimentos enzimáticos. O ren-

dimento de 61,9% na extração de proteínas, como mostra o quadro nº 14, aumentaria desta forma para 68,7% e, assim todos os demais valores deveriam aumentar proporcionalmente.

<u>QUADRO Nº 15</u>	
<u>Porcentagem de casca e conteúdo em nitrogênio da casca de camarão do lote nº 1 separada dos resíduos</u>	
	%
Casca limpa e seca contida em 100 gramas de resíduo seco	20,00
Casca limpa e seca contida em 100 gramas de torta seca	35,00
Casca limpa e seca contida em 100 gramas de resíduo úmido	5,00
Nitrogênio em 100 gramas de casca limpa e seca	4,74
Nitrogênio de casca contido em 100 gramas de resíduo úmido	0,24
Nitrogênio total em 100 gramas de resíduo úmido	2,40

#### 4.8. - Composição dos solúveis e da torta

Os solúveis de resíduos de camarão possuem uma alta porcentagem de proteínas, que vão desde 83,6 até 90%. O valor mais baixo obtido corresponde à digestão com polifosfatos; aparentemente, eles solubilizam algum material da estrutura polisacarídea. Além disso, a porcentagem de cinzas no mesmo tratamento com polifosfatos é a mais elevada (5,2%). Estas diferenças são acompanhadas por elevado rendimento de extração, de custo inferior ao de qualquer tratamento com

enzimas comerciais (quadro nº 14). Pode-se observar ainda que quase a metade do nitrogênio dos solúveis é representada pelos peptídeos e aminoácidos livres, sendo sempre maior nos tratamentos com Biopraxe e Viokase.

O quadro nº 16 mostra a composição química dos solúveis e da torta dos resíduos de camarão expressos por 100 gramas de produto seco.

<u>QUADRO Nº 16</u>					
<u>Composição química dos solúveis e da torta dos resíduos de camarão</u>					
<u>Material</u>	<u>Análises</u>	<u>Autó- lise</u>	<u>Autóli- se e po- lifosfa- to</u>	<u>Biopra- se</u>	<u>Vioka- se</u>
Solúveis secos	Proteínas (Nx6,25)	86,10	83,60	87,60	90,00
	Lipídeos	4,20	3,70	4,50	5,30
	Cinzas	4,10	5,20	3,10	2,90
	Nitrogênio volátil	0,76	0,85	0,88	0,85
	Nitrogênio solúvel em ácido tricloroacético a 10%	7,15	6,52	7,79	8,01
Torta seca	Proteínas (Nx6,25)	57,00	47,70	47,30	44,70
	Lipídeos	12,10	13,30	11,50	12,20
	Cinzas	12,60	15,00	13,50	14,80
	Nitrogênio volátil	0,10	0,20	0,15	0,15
	Casca quitinosa	-----	35,80	34,60	36,20

#### 4.9. - Formação de bases nitrogenadas voláteis durante o processamento dos resíduos do camarão

O quadro nº 17, a seguir, mostra a variação do conteúdo de bases nitrogenadas voláteis, durante as distintas etapas de processamento visando à obtenção de base protéica com gosto e aroma de camarão. As amins aumentam notoriamente com a digestão e Yanase (46) constatou que qualquer processamento térmico aumentava em duas ou três vezes o valor inicial das B.V.T. do pescado fresco. Presumivelmente, isto se deve ao fato de, nos músculos e vísceras, existirem enzimas capazes de desaminar a glutamina e a asparagina das proteínas. Estas, conjuntamente com outras enzimas, que descarboxilam aminoácidos, produziriam as amins respectivas. Todo este efeito é naturalmente favorecido durante qualquer processamento térmico que se situe na fase ótima destas enzimas, mesmo que o seja por curto período de tempo. Durante a incubação a 58°C, por duas horas, verificamos um aumento de 3 ou 4 vezes em bases voláteis, o que confirma os achados de outros autores. Todavia, durante a concentração dos solúveis no evaporador a vácuo, perdem-se, aproximadamente, 75% do nitrogênio volátil, ficando um remanescente quase similar ao da matéria prima inicial. Posteriormente, durante a secagem da fórmula-base no secador de tambor, ocorre outra diminuição por efeito da secagem, e também por efeito da diluição, já que os solúveis só aportam 25% e 35% da matéria prima da base da sopa, sendo o restante constituído pelo veículo para os solúveis concentrados.

<u>QUADRO Nº 17</u>		
<u>Formação de bases nitrogenadas voláteis durante</u>		
<u>o processamento</u>		
<u>Etapas do processo</u>	<u>Mg de Nitrogênio volátil/100g</u>	
	<u>de produto seco</u>	
	<u>Lote nº 1</u>	<u>Lote industrial</u>
Material digerido (fração so- lúvel)	417,00	434,00
Material concentrado (solú- veis evaporados)	96,60	162,00
Matéria prima (resíduos moi- dos)	80,80	144,00
Material seco (base de sopa)	17,70	19,50

#### 4.10. - Análise microbiológica

A avaliação higiênico-sanitária dos produtos foi feita pela contagem de aeróbios totais, coliformes e estafilococos. Tal contagem era efetuada na matéria prima e também durante as várias etapas do processo. Os resultados destas análises constam, resumidamente, do quadro nº 18.

QUADRO Nº 18

Contagem de microrganismos nas diversas etapas do  
processo de obtenção da base proteico-"flavorizante"

	Colônias de microrganismos por grama de produto					
	Aeróbios totais		Coliformes / Estafilococos			
	Lote Nº 1	Lote Nº 4	Lote Nº 1	Lote Nº 4	Lote Nº 1	Lote Nº 4
Matéria prima	6.700.000	47.000.000	1300,00	2800,0	1200	8300
Material digerido	5.100.000	6.800.000	520	1300	----	----
Material pasteurizado	12.000	24.000	----	40	----	----
Material concentrado	82.000	120.000	----	160	----	----
Material seco	9.100	11.000	----	----	----	----

A análise dos resultados revela que a matéria prima apresenta uma contaminação inicial bastante elevada, principalmente o lote nº 4. Tal fato, todavia, não deve surpreender porque se trata de cefalotórax de camarão, que contém normalmente detritos do aparelho digestivo. Durante o processo de digestão já se nota uma diminuição nas contagens bastante representativa no lote nº 4. Durante a posterior inativação das enzimas autolíticas, por imersão em água fervente por 30 minutos, ocorre outro decréscimo, em proporção mais acentuada ainda chegando a dois ou três ciclos logarítmicos, alcançando contagens da ordem de 24.000 aeróbios totais por

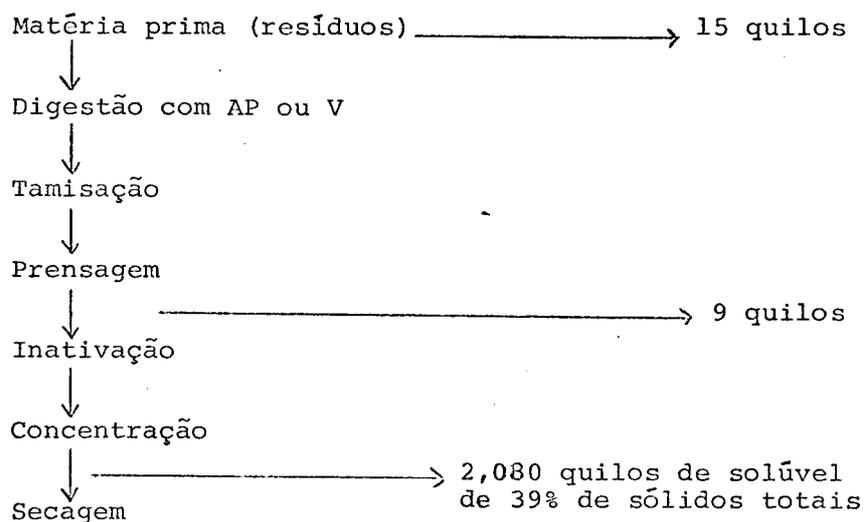
grama.

No que respeita aos coliformes, estes apresentam contagens baixas, que vão descendo até o desaparecimento final durante a secagem. Os estafilococos, cujo número inicial é pequeno, durante o processo de digestão, desaparecem totalmente.

Durante o processo de concentração do material no evaporador, observou-se novo aumento da contagem, resultante, provavelmente, da flora microbiana presente no equipamento, ao passo que a secagem no secador de rolos deixa uma população final da ordem 9.100 e 11.000 microrganismos por grama de produto. O decréscimo progressivo dos microrganismos durante as sucessivas fases de processamento demonstra a possibilidade de obtenção de produtos de qualidade aceitável. Yanase (45) menciona o fato de que a hidrólise de proteínas de pescado, sob temperatura de 45°C e 55°C, produz uma diminuição das contagens ao passo que a hidrólise a 40°C produz aumento, fato que concorda com nossos achados tendo em conta que utilizamos 58°C na hidrólise, temperatura próxima da mencionada pelo referido autor.

#### 4.11. - Concentração dos solúveis de resíduos de camarão

O esquema seguinte dá uma idéia dos resultados no ensaio de planta.



O material concentrado fluía com facilidade quando aquecido e, ao esfriar-se, aumentava sua viscosidade mas não formava geis rígidos. Tinha um odor típico de camarão, mesmo quando uma parte do aroma inicial foi volatilizada juntamente com as aminas, na fase de vapor.

Quando guardado refrigerado, o material concentrado separava-se em uma fase líquida cor de café e um resíduo denso cor de laranja. Todavia, ambas as fases foram facilmente reconstituídas. Durante a concentração, não houve variação de pH que se manteve constante em 8,1.

#### 4.12. - Secagem no secador de rolos aquecido

É sabido que a secagem de hidrolisados de proteínas resulta em produtos altamente higroscópicos, ainda mais,

o hidrolisado de camarão que contém sais de cálcio e magnésio, sais deliquescentes e que são altamente higroscópicos. Por esta razão, decidiu-se empregar um suporte não higroscópico de mistura com estes solúveis concentrados. Já que o produto seco deveria servir como base "flavorizante" protéica para sopa, "crackers", molhos e outros produtos, pensou-se, que o amido seria o material ideal, pois, ele entra nas fórmulas comerciais como espessante.

Outro componente importante que foi adicionado é a gordura vegetal hydrogenada, que possui várias características, como a de permitir obter flocos de fácil raspagem, servir como veículo para a gordura do camarão remanescente nos solúveis (1%-2%), a qual, por ser de natureza polinsaturada, apresenta o risco de rápida oxidação. A gordura vegetal poderia servir, ainda, de veículo aos antioxidantes adicionados, e, finalmente, teria papel de retentora dos aromas típicos do camarão, que tem mais afinidade pela fase gordurosa do que pela fase hidrofílica.

O concentrado, passado nos rolos aquecidos, transformou-se em produto de cor dourada clara e com aproximadamente 8% de umidade. Os produtos da mistura nº 1 secaram com dificuldade e aderiam fortemente à superfície dos rolos, produzindo flocos muito delgados, que mostravam tendência a absorver umidade rapidamente. O produto formava uma massa e não fluía livremente; o sabor dos flocos assim obtidos era intenso (entre amargo e salgado) e apresentava pouco gosto característico de camarão.

Na medida em que se aumentava a porcentagem de amido e lipídeos, a facilidade de secagem também aumentava. As

misturas 3 e 4, mencionadas anteriormente, foram as que melhor comportamento mostraram, produzindo massa que fluía livremente e flocos de estrutura aberta. Estes não apresentavam aspecto gorduroso e o sabor era tipicamente de camarão. A porcentagem de proteínas foi relativamente baixa, mas como estes produtos não são consumidos por seu conteúdo proteico mas sim como condimentos ou petiscos, este aspecto não tem maior importância.

Foi preparado ainda grande número de misturas, algumas contendo até 15% de gordura no produto final. Porém, a porcentagem entre 7% e 9% pareceu-nos a mais indicada. Finalmente, após várias tentativas, a mistura nº 3 foi escolhida para o preparo das sopas destinadas aos testes finais de degustação.

O quadro nº 19 mostra a composição química das misturas dos solúveis de resíduos de camarão depois da operação de secagem.

<u>QUADRO Nº 19</u>				
<u>Composição química das misturas</u>				
<u>depois da operação de secagem</u>				
	Mist. Nº 1	Mist. Nº 2	Mist. Nº 3	Mist. Nº 4
Umidade	10,00	8,00	8,00	7,00
Proteínas totais	54,24	40,40	32,00	24,20
Lipídeos totais	1,20	9,30	8,50	7,60
Cinzas	7,40	5,40	5,80	5,00
Diferença (Hidratos de carbono)	27,00	35,90	45,70	56,20
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

#### 4.13. - Composição em aminoácidos da mistura nº 3

A formulação de base protéico-"flavorizante" que melhor comportamento demonstrou durante a secagem foi a nº 3, que passou a servir de padrão para nossos estudos posteriores. Assim é que esta combinação de ingredientes, ou seja a mistura nº 3, foi selecionada para servir no preparo de sopas para degustação (quadro nº 19).

Tornou-se, pois, importante dedicarmos um pouco mais de atenção a esta formulação, razão pela qual a submetemos a um aminograma.

O quadro nº 20 mostra a composição em aminoácidos da mistura protéico-"flavorizante" de resíduos de camarão nº 3, em comparação com os aminoácidos da parte comestível do camarão e do ovo.

QUADRO Nº 20

Composição em aminoácidos da base protéico-  
"flavorizante" nº 3, comparada com a porção  
comestível de camarão e com o ovo integral

<u>Aminoácidos</u>	<u>Gramas de aminoácidos por 100 g de proteínas</u>		
	<u>Base p-"flavorizante"</u>	<u>Camarão parte comestível *</u>	<u>Ovo **</u>
Lisina	7,5	7,8	7,0
Histidina	1,8	1,8	2,3
Amônia	4,3	-	-
Arginina	7,6	8,2	6,0
Ac. aspártico	9,2	10,7	9,5
Ac. glutâmico	17,2	15,5	12,6
Treonina	3,9	4,5	5,0
Serina	3,2	5,0	7,5
Prolina	6,8	4,3	4,1
Glicina	7,5	6,4	3,2
Alanina	5,2	6,6	5,8
Cistina	1,1	1,2	2,3
Valina	5,9	4,7	6,7
Metionina	1,8	2,8	3,4
Isoleucina	4,1	4,5	6,2
Leucina	7,6	8,6	8,7
Tirosina	2,6	3,5	4,1
Fenilalanina	4,1	3,9	5,6
-----			
	<u>Total de aminoácidos</u>		
Sulfurados	2,9	4,0	5,7
Total aromáticos exceto tritofânio	6,7	7,4	9,7
Total essenciais	38,6	41,5	49,0

\* e \*\* = Informação da F.A.O. (19)

O aminograma foi efetuado em duplicata e os aminoácidos correspondem, quase que exclusivamente, à base protéico-"flavorizante" do camarão, já que o amido e os lipídeos não contêm material nitrogenado.

A base protéico-"flavorizante" contém 4,3 gramas de amônia, gerada, em parte, pela hidrólise da proteína com ácido clorídrico e, em parte, na própria matéria prima. Por outro lado, parece pobre em aminoácidos sulfurados, se comparada com o ovo.

#### 4.14. - Formulação de sopas e sua avaliação organoléptica

Foram preparados cinco tipos de sopa em pó, de acordo com formulações comerciais. Estas eram compostas, basicamente, por uma mistura de ingredientes que identificamos pela letra "A", a base protéico-"flavorizante" e uma porcentagem de camarão seco triturado, cuja finalidade era identificar o produto como proveniente realmente de camarão. As preparações de sopa foram submetidas a um teste de avaliação organoléptica, obedecendo aos parâmetros já anteriormente descritos.

Com relação à aparência, obtiveram-se os seguintes resultados no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Tecnologia de Alimentos. A sopa com a fórmula Nº 1 (quadro Nº 11a) foi a mais rejeitada. Houve uma tendência da sopa com a fórmula Nº 2 ser a preferida, seguindo-se a sopa com a formulação Nº 4. As outras formulações tiveram a seguinte ordem de classificação; 5, 3 e 1. Com relação ao sabor e odor, a sopa Nº 1 alcançou a menor média entre "desgostei ligeiramente" e "gostei ligeiramente" e a sopa Nº 5 alcançou a maior média de "gostei regularmente".

#### 4.15. - Teor de umidade de equilíbrio dos flocos de resíduos de camarão

Em se tratando de produto desidratado, tornou-se necessário estudar seu comportamento frente a diferentes condições de umidade relativa ambiental e seu ponto de equilíbrio, tendo em conta, principalmente, a influência deste na proliferação de vários microrganismos deteriorativos. Daí resultou a figura 4, onde se pode observar que a absorção de água pelos flocos foi baixa e somente começa a aumentar a partir de uma umidade relativa de 60% aproximadamente. A umidade relativa de 90% chegou a tornar-se inconveniente, pois que, nestas condições, apareceu proliferação de fungos. Também foi observado que o produto alcançou o ponto de equilíbrio (saturação) aos 10 dias, não tendo variado nos 50 dias seguintes de observação; de um modo geral, o produto não parece ser muito higroscópico, podendo ser acondicionado em material de uso habitual para alimentos em pó desidratados.

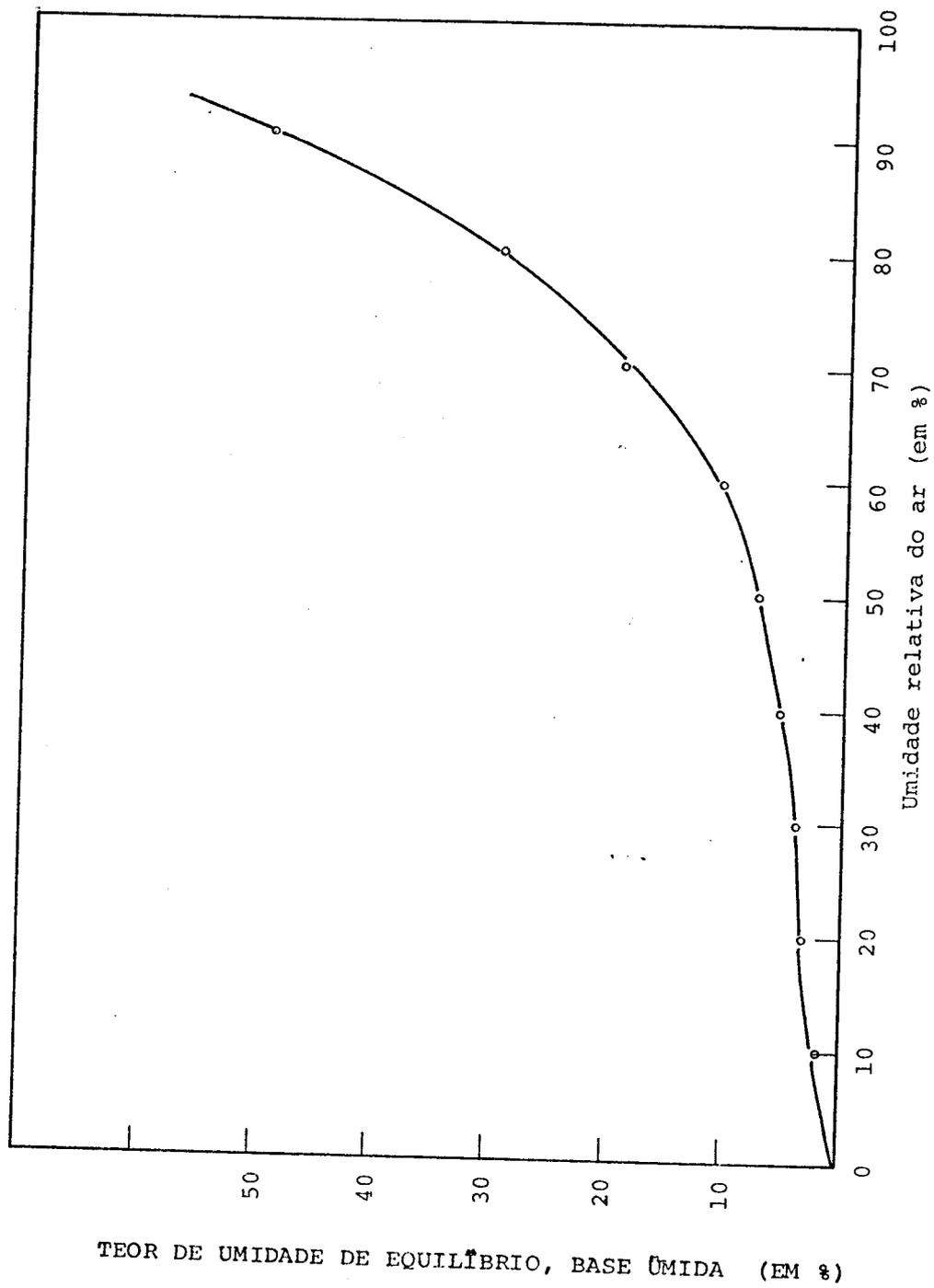


FIGURA Nº 4

TEOR DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO DOS  
FLOCOS DE RESÍDUOS DE CAMARÃO (T = 25°C ± 5)

## 5. - CONCLUSÕES

Nas condições deste trabalho, podemos concluir que:

1. - o uso das enzimas Viokase, Biopraxe e Bromeli na bem como do tripolifosfato de sódio, para a recuperação da parte comestível de resíduos de camarão, proporcionou um rendimento em solubilização superior a 55%;

2. - durante a digestão, ocorrem o aumento do conteúdo de bases nitrogenadas voláteis, mas este diminui durante a concentração e secagem;

3. - o produto solubilizado não forma geis durante a concentração, flui facilmente e, com adição de amido e gordura vegetal na etapa de secagem, obtêm-se flocos de boa textura mostrando comportamento adequado na formulação de sopas;

4. - a composição em aminoácidos não sofre alterações importantes durante o processamento e o aminograma do hidrolisado das cabeças de camarão é quase que idêntico ao da parte comestível;

5. - a proporção da base protéico-"flavorizante" na formulação de sopas desidratadas é mais adequada quando adicionada na quantidade de 40%, pois que, com esta porcentagem, conseguiu-se a melhor média de aceitação na prova de avaliação sensorial.

## 6. - BIBLIOGRAFIA

1. - Antonacopoulos, N. - 1968 - Analysenmethoden. Codex Fisch An-Entwurf Bundesforschung fuhr Fischerei, Hamburgo.
2. - A.O.A.C. - 1965 - "Official Methods of Analysis". 10a. ed. Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D.C.
3. - Bastos, J.R. - 1972 - Substituição da farinha de peixe pelo solúvel de cefalotórax de lagosta, para frangos de corte. Boletim Cearense Agrônômico (13):49-56.
4. - Berberian, A. - 1971 - Valor nutritivo das proteínas de pescado. Equipesca Jornal VII (37):4.
5. - Blig, E. G.; and Dyer, W. J. - 1959 - Examination of lipids from fresh herring. Canadian Journal Biochem. Phisiol. 8(37):9II-917.
6. - Boletim do Mercado Pesqueiro. Dados estatísticos e informações gerais (7):10, janeiro/fevereiro, 1975. (6):126-127, maio 1974. (6):278-279, outubro 1974.
7. - Botello, T. A. - 1970 - Alguns aspectos da preparação do camarão no Brasil. Conservas de peixe XLI(221): 15-30.
8. - Brown, R. L. - 1959 - Protein analysis of shrimp waste meal. Commercial Fisheries Review 21(2a):6-8.
9. - C.A.C.E.X. - 1974 - "Carteira de Comércio Exterior".

Revista Nacional da Pesca XVI(138):21.

10. - Chajuss, D. and Chajuss, E. - 1964 - Improved method of extracting protein from vegetable material. Israel Patent nº 22015.
11. - Castel, C. H. - 1970 - Current status of the T.M.A. tests as a measure of spoilage in fish. Halifax, Fish, Res. Bd Can. (New series, circ 38).
12. - Clegg, M. K. and Mc Millan, A. D. - 1974 - Dietary enzymic hidrolysates of protein with reduced bitterness. J. of Food Technol. 21(9):21-29.
13. - Comissão Assessora Regional de Pescado para o Atlântico Sul Ocidental da F.A.O., e Código de Pescado do Serviço de Estatísticas da Produção do M.A. Boletim do Mercado Pesqueiro (2):27-32. 1970.
14. - Contreras, E. - 1973 - Studies on anchovy utilization (tese) University of California, Davis, California, U.S.A.
15. - De Groot, A. P. and Slump, P. - 1969 - Effects of severe alkali treatment of proteins on aminoacid composition and nutritive value. Journal of nutrition 98(1):46-49.
16. - Drozdowski, B. and Ackman, R. G. - 1969 - Isopropil alcohol extraction of oil and lipids in the production of fish protein concentrate from herring. Journal of the American Oil Chem. 46(7): 371-376.

17. - Dyer, W. J. - 1945 - Amines in fish muscle. I.  
Colorimetric determinations of trimethylamine as a picrat salt. J. Fish. Res. Bd. Can. 6(5):351-358.
18. - Figueiredo, I.B. - 1969/1970 - Métodos de hidrólise das proteínas em alimentos para determinação de aminoácidos. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos 3:41-45.
19. - F.A.O. - 1968 - Aminoacid content of foods and biological data on proteins by food consumption and planing Branch, Nutrition Division, F.A.O. Roma Pg. 46-49.
20. - Gallardo, R. y Contreras, E. - 1968 - Determinación de hexosaminas como índice del contenido de desechos de pescado o crustáceos en harinas de pescado comerciales. Instituto de Fomento Pesquero de Chile. Boletín nº 8: 1-15.
21. - Gillies, M.T. - 1971 - Sea food processing. Food Processing Review. Noyes Data Corporation, Noyes Building, Park Ridge, New Jersey. U.S.A. (22): 89-171.
22. - González, M. - 1966 - Revaloración de residuos de camarón y langostinos para la obtención de quitina y derivados. (tese) Universidad Católica de Valparaiso, Chile.
23. - Hackman, R. H. - 1962 - Studien on Chitin. Australian Journal of Biological Science 15(6):52-537.

24. - Hansen, P. - 1971 - Notas sobre a industrialização do camarão. Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado do Rio de Janeiro. Fundação de Estudos do Mar, Caderno de pesca nº 4.
25. - Industria Conservera. - 1974 - Mercado para cabezas de camarón. Año XL(422):228. España.
26. - Iseki, S.; Watanabe, T.; and Kimumaki, T. - 1969 - Studies on liquefied fish protein. Examination of processing conditions for industrial production. Bulletin of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, (Tokai-Ku Suisan Kenkyusho Kenkyu Hokoku) 59, 81-99.
27. - Knobl, M. G.; Stilling, R. B.; Fox, E. W.; and Hale, B. M. - 1971 - Fish protein concentrate. Commercial Fisheries Review 33(7/8):54-63.
28. - Kōnosu et al. - 1962 - Aminoacid composition of shell fish. Academic Press 2(7):127.
29. - Laboratorio del Instituto de Fomento Pesquero de Chile. - 1973 - (I.F.O.P.) Santiago de Chile (Informação pessoal).
30. - Mackie, I. M. - 1973 - Potential production of powdered and liquid fish products for human consumption and animal food. Technical Conference on Fisheries Products. Tokio. 4 a 11/12/1973.
31. - Makinodan, Y. and Ikeda, S. I. - 1969 - Studies on fish

- muscle protease 2. - Purification and properties of a proteinase active in slightly alkaline pH range. Japanese Soc. Sci. Fisheries 35(42):749.
32. - Matsushashi, Tetsujiro. - 1971 - Effects of polyphosphates on extractability of agar in the cooking process of seaweeds. Bulletin of the Japanese Soc. Sci. Fisheries 37(9):5.
33. - Meyers, S.P.; James; E. R. - 1973 - Variability in proximate analysis of different processed shrimp meals. Feedstuffs 45(47):34-35.
34. - Meyers, S. P. and Rutledge, J. E. - 1971 - Economic utilization of crustacean meal. Feedstuffs 43(43): 16.
35. - Moraga, J. A. - 1974 - Substitución de harina de pescado por harina de caparazón y restos de camarones y lagostinos en raciones de cerdos de crianza. (tese) Universidad Católica de Valparaíso, Chile.
36. Nagase and Co LTD. - Treatment of fish by Biopraxe. Folha de informação técnica nº 6140 da "Enzyme manufacturing plant", Matsunonaka, Ohama Amagasaki, Japão.
37. - Nort, E. - 1973 - Industrialização do camarão. Programa de pesquisa e desenvolvimento pesqueiro do Brasil. P.N.U.D./F.A.O. "Série Documentos Técnicos" nº 3.
38. - Pedraja, R. R. - 1970 - Change of composition of shrimp

and other marine animals, during processing. Food Technology 24(12):37-42.

39. - Price, J. F. and Schweigert, B. S. - 1971 - The Science of meat and meat products. 2a. ed, U.S.A. W.H. Freeman and Company.
40. - Raffo, R. - 1967 - Posibilidades de liofilización de langostas y camarones y estimación de una planta liofilizadora. (tese) Universidad Católica de Valparaiso, Chile.
41. - Rouseau, J. E. - 1960 - Shrimp waste meal. Effect of storage variable on pigment content. Commercial Fisheries Review 22(4):6-10.
42. - Tarky, W.; Agarwala, P.; and Pigott, M. - 1973 - Protein hidrolysate from fish waste. Journal of Food Science 38(6):917-918.
43. - Ugarte, G. L. - 1966 - Posibilidades técnico-económicas de utilización de camarones en la zona de Valparaiso. (tese) Universidad Católica da Valparaiso. Valparaiso, Chile.
44. - U. S. Report - 1974 - Chitin holds new hope for old rubbish. Australian Fisheries 3(8):15.
45. - Yanase, M. - 1969 - Studies on fish solubles. VI. Bacterial counts and volatile basic N(VBN) value in enzyme of fish. Bulletin of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, (Tokai-Ku Suisan Ken

Kyu Hokaku) (58):127-134.

46. - Yanase, M. - 1971 - Studies on fish solubles VII. Variation in volatile basic nitrogen content during condensation of enzyme hydrolyzate of fish and difference of hydrolysis rate between raw and cold stored fish. Bulletin of the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, (Tokai-Ku Suisan Kenkyusho Kenkyu Hokaku) (66):161-166.
47. - Yuichi, S and Takashi, Y. - 1965 - Studies on utilization of enzymes from whale's, pancreas. Proteolytic enzymes. Bulletin of the Japanese Soc. of Sci. Fish. (31):9.
48. - Reed, G.; and Underkofler, L. - 1969 -- Enzymes in food processing. New York, Academic Press, Second printing, Editorial Board.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Emílio Contreras Guzmán, pela entusiástica e dedicada orientação durante o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Ao professor Dr. Ihiel Schuartz Schneider, pela oportuna orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. André Tosello, Diretor da Faculdade de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades proporcionadas para a realização desta pesquisa.

À Organização dos Estados Americanos.

A "Productos Pesqueros Mexicanos" S.A. de C.V.

Ao meu amigo Humberto Pitoli, pela sua valiosa colaboração durante a redação da tese.

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos.

Aos amigos da biblioteca da Faculdade de Tecnologia de Alimentos.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

---

Cipriano Lázaro Rivero Chacón

Campinas, Janeiro de 1976.