

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola

Departamento de Engenharia

Parcer

Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Fernando Kleeberg Hidalgo e aprovada pela comissão julgadora em 28.08.86. Campinas, 28 de agosto de 1986.

Théo Guenter Kieckbusch

Prof. Theo Guenter Kieckbusch

ESTUDO COMPARATIVO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

E DA CINÉTICA DE CONGELAMENTO DE FILÉ DE PESCADA

(Cynoscion petranus) CRU E COZIDO

Autor: Fernando Kleeberg Hidalgo.

Engenheiro Pesqueiro

09/86

Orientador: Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Campinas, SP - Brasil

1986

NA MEMÓRIA DE MEU PAI

AGRADECIMENTOS

Ao professor Theo Guenter Klieckbusch, pela orientação e dedicação com que acompanhou todo o desenvolvimento desta tese.

Aos professores: Jose Antonio Rios, Emilio Contreras e Carlos Alberto Gaspareto, pelas sugestões no desenvolvimento da pesquisa e revisão do texto.

Ao professor Lincoln de Camargo pelas facilidades no uso do Laboratorio de Refrigeração.

A meus amigos, Paulo, Humberto, Vivaldo, Vanildo, Francisco, Eliani e Teresinha pelas correções do portugues.

A Universidade Nacional Agrária, que atraves do convénio UNA-BIRF financiou meus estudos no Brasil.

Ao CNPq, pelo financiamento parcial da tese.

A Associação Brasileira da Indústria da Alimentação (ABIA), pelas concessões das xerocópias.

A TODOS AQUELES que contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS.

ÍNDICE DE FIGURAS.

RESUMO.

SUMMARY.

I. INTRODUÇÃO.	001
II. CARACTERIZAÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA PRIMA.	004
II.1 Considerações gerais.	004
II.2 Considerações teóricas sobre as características físico-químicas do peixe cru, seco e cozido.	006
II.3 Preparo de amostras: limpeza e pré-tratamento.	010
II.3.1 Cozimento.	011
II.3.2 Redução da umidade do filé de peixe cru.	013
II.4 Caracterização do peixe pela composição química.	013
II.5 Caracterização química do filé de peixe cozido.	015
III. TERMODINÂMICA DO CONGELAMENTO DE PEIXE: TEMPERATURA DE CONGELAMENTO.	017
III.1 Considerações gerais.	017
III.2 Relação termodinâmica fundamental.	017
III.3 Depressão do ponto de congelamento e porcentagem de gelo.	020
III.3.1 Teoria e correlações de literatura.	020
III.3.2 Resultados experimentais de ponto de congelamento.	024
a. Ponto de início de congelamento de filé de peixe.	026
b. Ponto de início de congelamento do suco de peixe.	029
c. Discussão dos resultados e conclusões.	032

c.1 Ponto de congelamento do filé de de peixe.	032
c.2 Ponto de congelamento do suco do filé cozido.	040
IV.ENTALPIA DE CONGELAMENTO.	
IV.1 Considerações gerais.	042
IV.2 Calor específico.	043
IV.3 Entalpia.	045
IV.4 Calorimetria.	047
IV.5 Resultados experimentais.	050
a. Análise e discussão de resultados.	056
V.CONGELAMENTO DE ALIMENTOS: REVISÃO DE LITERATURA.	060
V.1 Considerações gerais.	060
V.2 Congeladores industriais.	062
V.3 Tempo de congelamento em congeladores de placas.	065
V.4 Coeficientes de transferência de calor superficial.	070
V.5 Condutividade e difusividade térmica.	072
VI.CONGELAMENTO DE PEIXE: DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.	077
VI.1 Descrição de equipamento e técnica de uso.	077
VI.2 Resultados de ensaios de congelamento.	082
VI.3 Análise dos ensaios de congelamento.	084
VI.3.1 Efeito de pré-processamento.	095
VI.3.2 Efeito de variação de espessura.	098
VI.3.3 Efeito de embalagem.	099
VI.4 Estimativa do tempo de congelamento.	100
CONCLUSÕES.	107
BIBLIOGRAFIA	109
APÊNDICE A: CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO.	118
APÊNDICE B: TABELAS DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE CONGELAMENTO.	121

II-1 Desembarque de pescada goete e pescada foguete nos Estados de São Paulo, Santa Catarina, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul (1968-1980).	005
II-2 Composição química de filé de pescada foguete.	006
II-3 Composição porcentual (b.u.) do filé de peixe cru , seco e cozido.	007
II-4 Composição porcentual do filé de pescada cru, desidratada e cozida.	014
II-5 Composição química porcentual de suco do filé de peixe cozido.	015
III-1 Temperatura de início de congelamento do filé cru, seco e cozido.	027
III-2 Temperatura de início de congelamento do suco de peixe cozido a 40 e 70 °C em diferentes concentrações.	031
III-3 Conteúdo e velocidade de formação de gelo segundo a temperatura no filé de pescada cru, seco e cozido.	035
III-4 Porcentagem de gelo em filé de peixe cru, seco e cozido em função da temperatura.	036
III-5 Conteúdo de água ligada a -40 °C em filé cru, seco e cozido.	038
IV-1 Determinação calorimétrica de filé de pescada cru.	051
IV-2 Determinação calorimétrica de filé de pescada seco.	052
IV-3 Determinação calorimétrica de filé de pescada cozido.	053
IV-4 Comparação de dados de entalpia experimentais dos calculados segundo as equações de Schwartzberg e Chen.	057

VI-1 Parâmetros de cinética de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido em embalagem de alumínio.	085
VI-2 Parâmetros de cinética de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido em embalagens de alumínio mais PVC.	086
VI-3 Parâmetros de cinética de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido em embalagens de alumínio mais polietileno e papelão.	087
VI-4 Comparação dos tempos de congelamento estimados, com dados experimentais, temperatura final -10°C (espessura 20 mm).	104
VI-5 Comparação dos tempos de congelamento estimados, com dados experimentais, temperatura final -10°C (espessura 25 mm).	105
B-1,2,3,4,5,6 Tabelas dos resultados de congelamento.	121

ÍNDICE DE FIGURAS.

II.1 Esquema do preparo da matéria prima e dos experimentos	001
III.1 Garrafa térmica para determinação de ponto de congelamento do filé de peixe.	028
III.2 Garrafa térmica para determinação do ponto de congelamento do suco de peixe cozido.	030
III.3 Curvas teóricas de ponto de congelamento do filé de peixe cru e cozido em comparação com os resultados experimentais.	033
III.4 Ponto de congelamento do suco do filé de peixe cozido	041
IV.1 Garrafa térmica para determinação de entalpia do filé de peixe.	048
IV.2 Comparação dos dados experimentais de entalpia com os teóricos de Schwartzberg.	054
IV.3 Comparação dos dados experimentais de entalpia com os teóricos de Chen.	055
V.1 Nomograma de Watzinger para cálculo do tempo de congelamento de filé de peixe em congelador de placas.	068
V.2 Coeficiente de contato e o efeito da embalagem.	071
V.3 Condutividade térmica para filé de merluza.	073
VI.1 Congelador de placas utilizado.	078
VI.2 Moldes de madeira usados no congelamento.	080
VI.3a Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio (20 mm de espessura).	088
VI.3b Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio (25 mm de espessura).	

VI.4a Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio mais PVC (20 mm de espessura).	089
VI.4b Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio mais PVC (25 mm de espessura).	090
VI.5a Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio mais polietileno e papelão (20 mm de espessura).	091
VI.5b Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio mais polietileno e papelão (25 mm de espessura).	092
A-1 Curva de calibração da garrafa térmica.	118

RESUMO

Foi realizado um estudo experimental da cinética de congelamento de filé de pescada cozido (*Cynoscion petranus*), comparando-se seu comportamento com o de peixe cru, a diferentes concentrações de umidade. Utilizou-se um congelador de placas de laboratório, mantido a cerca de -20°C , duas espessuras de material (20 e 25 mm) e quatro tipos de embalagens: folha de alumínio, filmes de PVC e de polietileno e papelão encêrado.

Os resultados puderam ser correlacionados em função das propriedades termodinâmicas do produto no congelamento: o ponto de início de congelamento, o peso molecular efetivo dos solutos a porcentagem de gelo formada e a variação da entalpia em função da temperatura. O levantamento destes parâmetros constitui parte fundamental deste trabalho e foi realizado com o auxílio de um calorímetro adiabático e o método de mistura com água. Os resultados foram correlacionados com equações desenvolvidas por Schwartzberg e por Chen.

As curvas de congelamento obtidas indicam que o peixe cozido congela mais rapidamente do que o peixe cru e confirmam a hipótese de que a porcentagem de água é o fator preponderante na cinética de congelamento. O método de Mascheroni e Calvelo prevê os tempos de congelamento com uma precisão adequada.

SUMMARY

An experimental study was performed on freezing kinetics of cooked fish (*Cynoscion petranus*) and its behaviour was compared with that of raw fish, at different water contents. A laboratory scale plate freezer was used with two material thicknesses (20 and 25 mm) and four types of wrapping: aluminum foil, poly-ethylene and PVC films and wax coated carton.

The results could be correlated in terms of thermodynamics food freezing properties: the point of initial freezing temperature, the effective molecular weight of the solutes, the percentage of ice and variation of enthalpy with temperature. Establishing these parameters was a fundamentals part of this work and was obtained with an adiabatic calorimeter and the mixture method. The results were correlated with equations derived by Schwartzberg and Chen.

The freezing curves indicate that the cooked fish freezes more rapidly than does raw fish and confirm the hypothesis that water percentage is the most important factor governing freezing kinetics. Mascheroni and Calvelo's method was able to predict freezing time with adequate accuracy.

I. INTRODUÇÃO.

O congelamento tem sido um método reconhecido de preservação de alimentos por séculos e a indústria de alimentos congelados começou a se estabelecer desde o começo deste século.

Nos últimos anos observou-se um interesse crescente no estudo de alimentos cozidos congelados. Entre os aspectos mais atraentes decorrentes de um pré-cozimento cita-se a possibilidade de redução da oxidação dos lipídeos e suas consequências no sabor. Especificamente no caso do peixe, foram feitos vários estudos, que indicam que o cozimento pode reduzir a concentração de oxigênio ou a permeabilidade do tecido muscular ao oxigênio e que mudanças físicas na distribuição de lipídeos resultam em uma maior resistência à oxidação.

Bosund e Ganrot (1970), citam valores de índice de peróxido mais baixos em salmão cozido do que em cru. Zaitzev et al (1963) também citam que a pré-cozção do alimento altera o sistema coloidal dos tecidos protéicos com o rompimento das cadeias de ácidos graxos e redução das enzimas de oxidação da gordura, observaram também que o tecido não sofre mudanças consideráveis durante o armazenamento, comparado com o observado no alimento fresco congelado.

É bem provável também que o menor conteúdo de água, como consequência do cozimento, agilize o congelamento, embora uma redução de umidade vá diminuir a condutividade térmica.

Nas últimas décadas, pesquisadores de alimentos trataram do processo de congelamento e enfrentaram dois problemas: (a) Es-

timar a carga térmica e o tempo necessário para um sistema de congelamento. (b) Projetar o equipamento, para conseguir um rápido congelamento, que implica em um conhecimento das propriedades termofísicas do alimento, que no caso do peixe também depende de fatores como variedade, estado de maturidade, idade, tamanho e composição, e, como é o caso do presente trabalho, o pré-cozimento. Propõem-se a estudar o congelamento do peixe cozido sob o ponto de vista da engenharia do processo a fim de se certificar das vantagens operacionais como redução do tempo de congelamento e de carga térmica. Caso isto se confirme o trabalho poderá ser complementado visando definir todo o contexto tecnológico no assunto.

Estima-se também que este estudo servirá como contribuição a uma melhor compreensão de mecanismos biofísicos e de projetos de congelamento de alimentos preparados.

Um outro campo de possível aplicação dos resultados aqui apresentados diz respeito à indústria de enlatamento de peixe (sardinha, cavala, atum, bonito etc.). Em épocas de grande captura o peixe é congelado cru, e fica a espera do cozimento e do enlatamento que é a operação mais demorada. Uma alternativa cuja viabilidade merece estudo, consistiria em cozinhar o peixe logo após a captura, armazená-lo congelado, e então enlatá-lo conforme a capacidade dos equipamentos.

O projeto se concentrou em um peixe típico, a pescada. Utilizou-se um congelador de placas e comparou-se os resultados obtidos entre o peixe cozido e cru. Para maiores subsídios em termos de diferenciar os mecanismos fundamentais envolvidos,

também se utilizou a pescada desidratada ao mesmo grau de umidade do peixe cozido como outro elemento de comparação. O Capítulo II descreve o preparo do material usado. Nos Capítulos III e IV, são desenvolvidos quantitativamente os aspectos termodinâmicos do problema enquanto que os ensaios de congelamento propriamente dito são descritos nos Capítulos V e VI.

II. CARACTERIZAÇÃO E PREPARO DA MATÉRIA PRIMA.

II.1 Considerações gerais.

O peixe é um alimento de valor nutritivo comparável ao leite humano, porém sendo altamente perecível exige uma manipulação cuidadosa e o seu resfriamento deve ser o mais rápido possível para uma melhor conservação (Kietzmann et al, 1974).

No Brasil, o consumo de pescado é baixo considerando o potencial de captura representado pelo seu extenso litoral, e numerosas bacias hidrográficas. Entre as principais variedades de peixe comercializadas, a pescada é um recurso que nos últimos anos tem mantido a preferência do consumidor. Existem diferentes espécies de pescada, porém as mais capturadas são a pescada goete (*Cynoscion petranus*) e a pescada foguete (*Macrodon ancylodon*) tanto no litoral de São Paulo, como no Paraná e em Santa Catarina.

A pescada goete "weak fish" é de coloração prateada escura no dorso e clara no ventre. Tem corpo robusto e alongado, com cabeça estreita e fortes mandíbulas guarnecidas por grandes caninos anteriores (Suzuki, 1983).

Paiva Filho (1985), determinou que a espécie está sempre disponível à pesca na área compreendida entre 22° e 33° de longitude sul, concentrando-se mais ao sul durante a primavera e verão enquanto que no outono e no inverno deslocam-se para o norte.

Depois da sardinha, as pescadas goete e foguete se situam entre os peixes de maior consumo no Brasil, representando cerca

do 9% do total de pescado capturado (Gallo, 1976).

A Tabela II-1 apresenta os desembarques anuais de pescada na região sul e sudeste entre os anos de 1968 e 1980.

Tabela II-1

Desembarque de pescada goete e pescada foguete nos portos de São Paulo, Santa Catarina, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul.

(Toneladas/Ano)

Anos	Pescada goete	Pescada foguete	Total
1968	3.947	13.446	17.393
1969	5.664	12.616	18.280
1970	4.767	9.814	14.581
1971	7.610	13.882	21.492
1972	6.326	12.121	18.447
1973	8.944	12.578	21.522
1974	9.378	13.347	22.725
1975	7.007	9.139	16.146
1977	8.618	12.747	21.365
1978	8.481	9.389	17.870
1979	6.324	12.056	18.380
1980	8.545	6.967	15.512

Fonte : Instituto de Pesca(SP), GTT/74 e Sistema de controle de Desembarque-Rio de Janeiro, Santa Catarina e Rio Grande do Sul SUDEPE/PDP.; citado por Ministério da Agricultura, Série de Documentos Técnicos Nº 34, Brasília, 1985.

II.2 Considerações teóricas sobre as características físico-químicas do peixe cru, seco e cozido.

Mandelli e Lona (1979), determinaram a composição física e química da carne (filé) da pescada foguete, reproduzida na Tabela II-2.

Os mesmos autores indicam um rendimento médio de 39% em filé de pescada, isto representa por quilograma de peixe, 66,7g de proteína, 15g de gordura, 4g de minerais e 418 quilocalorias. Os valores médios encontrados de teor graxo e protéico sugerem que a pescada-foguete seja um peixe semi-gordo.

Tabela II-2

Composição química de filé de pescada foguete
de Mandelli e Lona (1979).

ítem	Macho	Fêmeas
	%	%
Água	77,9	77,9
Gordura	3,9	4,0
Proteína	17,1	17,1
Sais		
minerais	1,1	1,0

Os valores de gordura encontrados por Mandelli e Lona são relativamente altos. Normalmente para esta família de peixes o teor de gordura médio é sensivelmente menor (Stansby, 1967). É

sabido que a gordura se acumula quando a espécie se encontra no estado de maturação sexual e esta pode ser a situação analisada por aqueles autores.

O cozimento no peixe promove profundas alterações estruturais, como perda de água por pressão e desnaturação de proteínas (Burgues et al, 1971). Na elaboração de conservas de atum se faz uso desta característica para enfraquecer a aderência entre a carne e as espinhas, facilitar a limpeza, e conseguir enlatar o produto com a consistência adequada (Stansby, 1967; Lassen, 1965b).

Uma revisão das transformações micro-estruturais que ocorrem durante o cozimento foi feito por Aitken e Connell (1979). O aquecimento converte a massa celular translúcida gelatinosa em uma massa oca, frágil, ligeiramente firme e elástico-esponjosa. Ocorre sinérese ou encolhimento do músculo. O fluido é solto e a proteína pode coagular para formar grumos separados da massa principal. O tecido conectivo que mantém as células juntas é facilmente degradado, separando-se primeiramente conjuntos de células e por fim as próprias células. Testes com bacalhau mostraram que um visível abrandamento do tecido ocorre depois de 15 minutos a 35 °C. Abaixo desta temperatura não se constatou nenhum efeito. Também demonstraram que quando o bacalhau é parcialmente seco a baixas temperaturas, ele pode ser aquecido a uma temperatura mais alta sem haver hidrólise do tecido conectivo.

Em termos de composição química, o cozimento se caracteriza por uma queda de umidade, e conseqüentemente um aumento re-

lativo dos demais componentes. Não foram encontrados dados relativos a pescada mas resultados obtidos com "mero" (*Lutjanus campechanus*), "cavala" (*Scomberomorus maculatus*), e "garoupa" (*Epinephelus morio*) são indicativos e estão apresentados na Tabela II-3 (Gall et al, 1983). Em termos de peso seco constatou-se, uma diminuição da proteína no cozimento, e o mesmo resultado foi observado por Seet e Brown (1983), que estudaram a variação de aminoácidos no atum (*Thunnus alalunga*).

Muitos trabalhos foram feitos descrevendo as transformações sofridas pelo peixe durante a secagem. Dependendo do grau final de umidade, observa-se que a solubilidade da proteína miofibrilar fica mais baixa, ocorre uma lenta desnaturação na proteína sarcoplasmática causando uma ligeira redução da solubilidade da mesma (Suzuki, 1981).

No presente caso, conforme já mencionado no Capítulo I, a finalidade da secagem não era a preservação do peixe, mas sim a obtenção de um material com mesmo conteúdo de água do filé cozido, afim de permitir comparações de processamento. A secagem portanto era branda e provavelmente as transformações que ocorriam eram reversíveis.

Tabela II-3

Composição porcentual (b.u.) de filé de peixe cru e cozido.
de Gall et al. 1983

ítem	Cru	Cozido
Umidade		
garoupa	77,97	72,33
mero	77,02	71,97
cavala	62,94	62,24
Sólidos totais		
garoupa	22,03	27,67
mero	22,56	26,76
cavala	37,06	37,76
Lipídeos		
garoupa	0,88	1,18
mero	1,50	1,75
cavala	13,75	13,18
Proteínas		
garoupa	21,71	23,22
mero	19,83	25,31
cavala	18,97	22,88
Cinzas		
garoupa	1,20	1,46
mero	1,22	1,37
cavala	1,12	1,38

Sob o ponto de vista de engenharia de processo, o efeito destas transformações nas propriedades físicas é mais importante. É sabido que na secagem sob condições brandas, quando não há variações estruturais, a contração de volume é equivalente ao volume de água evaporada e conseqüentemente, a densidade variará na mesma proporção (Balaban e Pigott, 1986). Isto implica que a condutividade e a difusividade térmica variarão coerentemente, de acordo com a variação de composição.

Com o cozimento, entretanto, é possível que alterações morfológicas profundas desestabilizem a estrutura original. O produto não é mais uniforme, afetando assim a densidade. A condutividade térmica do peixe cru congelado é cerca de 15% mais alta no sentido das fibras do que normal às mesmas (Lentz e Van den Berg, 1977). O colapso parcial da estrutura celular original pode alterar esta diferença e a condutividade pode tender a um valor médio. Não se encontrou referências a este assunto na literatura exceto o trabalho de Baltar e Lupín (1972), citado por Yennes et al (1978).

II.3 Preparo de amostras : limpeza e pré-tratamento.

Todos os ensaios utilizaram pescada goete adquirida no Mercado Municipal de Campinas. O peixe foi capturado no litoral de São Paulo e Santa Catarina, desembarcado no Porto de Santos. O grau de frescor foi determinado usando a tabela de Wittfogel citado por Ludorff e Meyer (1973). Em alguns casos fez-se uma comprovação do grau de frescor usando o método do Instituto de Fomento Pesqueiro de Chile modificado por Kuaye (1982).

As sequências de determinações realizadas e a preparação necessária das amostras (filetagem) estão esquematizados no fluxograma de trabalho da Figura II-1.

A pescada goete após a comprovação de seu bom estado de frescor, era eviscerada, cortava-se a cabeça e a cauda e era fileteada, eliminando-se a pele. Enquanto uma porção de filé foi cortada em tamanhos de cerca de 3 x 4 cm para seu uso nas determinações de pontos de congelamento aparente e no calorímetro, uma outra porção ficou inteira para os ensaios da cinética de congelamento.

O preparo do filé de peixe submetido a pré-tratamento (cozimento ou secagem) descreve-se a seguir.

II.3.1 Cozimento.

O peixe normalmente é considerado cozido quando seu centro atinge 70 °C (Gall et al, 1983).

No presente trabalho foram experimentadas três formas de cozimento. Inicialmente utilizou-se banho maria a 70°C com o filé (junto com termopar) embalado em folha de alumínio. Entretanto quando mergulhado no líquido, a impermeabilização, não era perfeita e a água do cozimento muitas vezes misturava-se com o suco exsudado.

Em seguida foi tentado o cozimento em um forno de micro-ondas (Marca Sanyo) por três minutos, mas sem o termopar. O produto assim processado, entretanto apresentava visíveis sinais de destruição física do tecido do músculo.

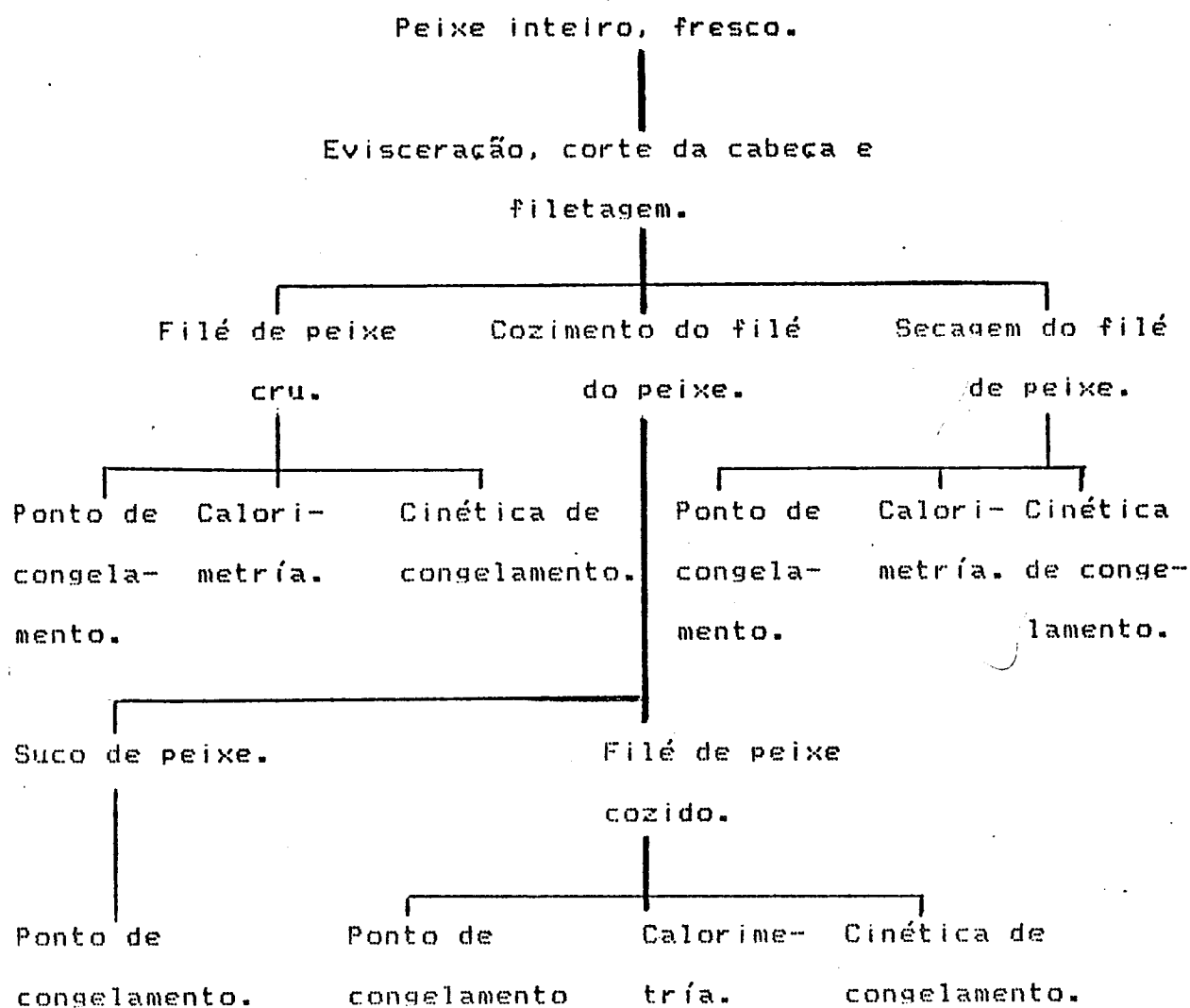


Figura II-1 Esquema do preparo da matéria prima e dos experimentos.

O método julgado mais adequado e usado em todos os ensaios apresentados neste trabalho foi o da estufa. O filé de peixe colocado sobre uma folha de papel alumínio era mantido em estufa a 70 °C ou a 40°C (Marca Retilínea da Fanem) por 50 minutos. O suco exsudado foi separado por simples escoamento.

II.3.2 Redução da umidade do filé de peixe cru.

Um túnel secador de fluxo de ar forçado, descrito por Da Silva (1985), foi utilizado na pré-secagem parcial do filé de pescada. O ar era aquecido apenas a 30°C e sua velocidade foi de cerca de 2 m/s; o controle da umidade do peixe foi realizado por pesagem do material a intervalos de tempo. Em cerca de 30 minutos atingia-se a umidade pré-fixada (próxima ao peixe cozido) e se encerrava a operação.

Após a secagem o filé era embalado e mantido em uma geladeira (Marca Frigidaire) a 5°C por 24 horas, afim de permitir a uniformização da umidade.

II.4 Caracterização do peixe pela composição química

O conteúdo de umidade foi determinado utilizando-se o método da AOAC (1980), que consiste em pesar uma amostra de músculo homogeneizado, cerca de 3g e secar em estufa a 110 °C por 2 a 4 horas até peso constante, calculando-se a porcentagem de água por diferença de peso. Também se determinou as porcentagens de gordura num extrator Soxhlet, utilizando-se éter etílico. O teor de proteínas por Micro-Kjeldahl e do conteúdo de sais minerais usando uma mufla a 550 °C até peso constante (AOAC 1980).

Os valores obtidos com peixe cru e cozido estão apresentados na Tabela II-4. Eles representam valores típicos, porque ao longo do trabalho constatou-se uma variação da unidade de 77% a 82% .

Tabela II-4

Composição percentual do filé de pescada cru, desidratado e cozido.

Componente	Cru	Cozido	Desidratado
	%	%	%
Unidade	77,2	73,8	73,8
Proteína	19,3	21,0	22,2*
Gordura	2,5	4,1	2,9*
Cinza	1,0	1,1	1,1*

Experimentos em duplicata.

*Valores calculados.

Os resultados são semelhantes aos apresentados por Mandelli e Lona (1979), embora com valores ligeiramente menores de gordura e de unidade e maiores de proteína.

O peixe desidratado foi analisado apenas quanto ao teor de unidade. Assumindo-se que não haja outra variação do que a de água pode-se calcular a composição do peixe desidratado através de um balanço de massa. Os resultados também estão na Tabela II-4. A diminuição de teor de gordura, proteína e sais minerais é justificada como consequência dos danos físicos e do escorri-

mento de suco durante o tratamento térmico. A "maior" percentagem de gordura em relação ao filé desidratado se explica por ser uma composição porcentual, logo, ao diminuir a porcentagem dos sais minerais e da proteína, a porcentagem de gordura aumenta.

II.5 Caracterização química do suco de filé de peixe cozido.

O suco de filé de peixe cozido numa estufa têm a composição química apresentada na Tabela II-5

Tabela II-5

Composição química porcentual de suco de filé de peixe cozido		
Componente	Este ensaio	Lassen (1965a)
	%	%
Umidade	93,70	94,40
Proteína	5,11	3,50
Gordura	0,15	0,60
Cinza	1,04	0,95

Ensaaios em duplicata.

A composição química do suco do filé apresenta alto teor em cinzas e proteínas, fato que concorda com a composição do filé cozido que perde preferencialmente estes dois componentes. Os valores reportados por Lassen são para suco de peixe inteiro cozido. A proteína foi determinada com base no nitrogênio total e

incluem portanto bases voláteis, trimetilamina e amino ácidos entre outros.

O suco tem alto conteúdo de vitaminas, principalmente niacina. Contém também lipídeos (sobretudo fosfolipídeos) além de potássio, sódio, fósforo, cálcio, magnésio e ferro entre os sais minerais (Lassen, 1965a).

III. TERMODINÂMICA DO CONGELAMENTO DE PEIXE : TEMPERATURA DE CONGELAMENTO.

III.1 Considerações gerais.

O congelamento de alimentos se caracteriza por uma variação contínua das propriedades do produto durante o processo. As mudanças de temperatura, entalpia e fração de gelo estão inter-relacionadas e podem ser medidas por métodos calorimétricos e correlacionadas por equações básicas da termodinâmica.

O conhecimento da termodinâmica do processo permite calcular as cargas térmicas necessárias para o congelamento. A taxa de congelamento vai depender não só da carga térmica mas também da velocidade com que o calor é retirado isto é, da condutividade ou difusividade térmica do alimento e do desenho do equipamento usado. As propriedades termofísicas dos alimentos variam muito com o conteúdo de gelo e as várias correlações existentes têm-se baseado sobretudo, nos dados levantados por Riedel. Uma revisão a respeito é apresentada no Capítulo V.

III.2 Relação termodinâmica fundamental.

Os alimentos começam a congelar a temperaturas mais baixas do que a da água pura e o congelamento vai-se desenvolvendo em uma faixa de temperaturas e não a uma única temperatura. Este comportamento é típico de soluções. O tratamento termodinâmico conduz a uma equação exata para a curva do abaixamento do ponto de congelamento em função da concentração de solutos na solução.

Ela é baseada no princípio de que no equilíbrio, o poten-

cial químico do gelo (substância pura) deve ser igual ao potencial químico do componente água na solução. A equação final é (Moore, 1972) :

$$\ln A_w = \frac{\Delta H^m}{R} \times [(T-T_o)/T T_o] \quad \text{III- 1}$$

onde:

A_w é a atividade de água,

ΔH^m é a entalpia de mudança de fase da água pura, (kcal/kg-Mol)
 $= 18\Delta H$ onde ΔH é (kcal/kg),

T_o é a Temperatura de congelamento da água pura (273.15 K),

R é a constante Universal dos Gases ($R=1.987$ kcal/kg-Mol K).

A derivação da equação III-1 é fundamentada em um ΔH constante entre T e T_o . Isto não ocorre, mas a variação é pequena e é portanto válido usar um valor médio de ΔH entre T e T_o .

Como as soluções normalmente são diluídas e o peso molecular dos solutos é alto, é permissível assumir comportamento ideal e substituir a atividade " A_w " pela fração molar :

$$\ln X_a = 18 \frac{\overline{\Delta H}}{R} \times (T-T_o)/T T_o \quad \text{III- 2}$$

onde:

$\overline{\Delta H}$ é o valor médio de entalpia de mudança de fase entre T e T_o ,
 X_a é a fração molar de água na solução.

Esta equação dá a relação entre concentração da solução residual (inicial menos o gelo formado) e a temperatura de con-

gelamento. Ela é o ponto de partida de outras relações úteis como as de entalpia e porcentagem de gelo em função da temperatura.

Bartlett (1944) citado por Chen (1985a) parece ter sido o primeiro a aplicar estes princípios ao congelamento de alimentos. Heldman (1974), reapresentou os mesmos cálculos enquanto que Schwartzberg (1976, 1981) introduziu um parâmetro para definir melhor a influência de água ligada. As equações de Schwartzberg foram tratadas estatisticamente por Succar e Hayakawa (1983) e finalmente Chen (1985 a, b) tentou simplificar as equações em torno de um único parâmetro, o peso molecular médio dos solutos.

Na maioria dos casos todos estes autores aplicaram suas equações aos dados de Riedel. Curiosamente, nenhum deles se preocupa com o fato da equação III-2, só se aplicar a soluções puras. A fração molar, representando a actividade de água, era calculada pela expressão :

$$A_w = X_a = (m_a/M_a)/(m_a/M_a + m_s/M_s) = m_a/(m_a + E m_s) \quad \text{III- 3}$$

onde "Ma" e "Ms" são os pesos moleculares da água e dos sólidos totais, "E" = Ma/Ms. Do mesmo modo "ma" e "ms" são respectivamente as massas de água e de sólidos totais (solúveis e insolúveis) por kg de alimento.

Desta maneira, apesar do ótimo ajuste aos dados experimentais conseguido trabalhando com alimentos como peixe e carne que contém insolúveis é preciso considerar que os parâmetros ob-

tidos (sobretudo o peso molecular) não têm mais o significado físico original.

III.3 Depressão do ponto de congelamento e porcentagem de gelo.

III.3.1 Teoria e correlações de literatura

Ponto de congelamento de uma solução aquosa é definida como a mais alta temperatura na qual os cristais de gelo começam-se a formar. A formação de gelo, por sua vez, implica em uma concentração dos solutos em solução, de acordo as equações III-2 e III-3 e em uma depressão gradual do ponto de congelamento.

Com o propósito de análises teóricas, as seguintes suposições devem ser feitas (Bartlett, 1944; citado por Chen, 1985a) : (a) O alimento é um sistema heterogêneo em um estado de equilíbrio termodinâmico a pressão constante. (b) O sistema se encontra acima da temperatura eutética. (c) A lei de Raoult ($A_w = X_a$) é aplicável. (d) A capacidade térmica da fase em solução é função linear da concentração e é independente da temperatura. e. A capacidade térmica da fase sólida é constante. Destas simplificações, a mais crítica é a da não-idealidade das soluções, e as limitações da Lei de Raoult em alimentos foram estabelecidas experimentalmente.

Combinando as Equações III-2 e III-3 , tem-se :

$$\ln [m_a / (m_a + E m_s)] = 18 \frac{\Delta H}{R T T_o} (T - T_o) \quad \text{III- 4}$$

usada por vários autores para representar curvas de congelamen-

to. Em um trabalho recente, por exemplo, Bakshi e Johnson (1983) correlacionaram muito bem seus dados de soro de leite a concentrações de até 20% de sólidos. Neste caso, como se trata de uma solução a equação III-4 fornece um valor de peso molecular médio dos solutos (mistura de lactose e sais).

Conhecendo-se a massa inicial de água "ma." do alimento é possível calcular a massa de gelo formada "mg" com o abaixamento da temperatura, através da relação :

$$mg = ma. - ma$$

III- 5

Heldman (1974) usando a Equação III-4 e III-5 obteve boas confirmações de dados experimentais para sucos de três frutas. Constatou entretanto, que a correlação era extremamente sensível a uma precisa determinação da temperatura de início de congelamento pois uma variação de 0.22 °C duplicava os desvios encontrados. Heldman também tentou aplicar as equações para carne e peixe, mas com resultados inaceitáveis a não ser que se considerasse 10% da água como não-congelável. Neste caso entretanto, os valores calculados de % de gelo próximos a -1°C não correspondiam aos experimentais.

Estes resultados levaram Schwartzberg (1976) a reformular a expressão para a fração molar (Equação III-3), incluindo um termo que contabilizasse a água não disponível como solvente, isto é a água "retida" pelos sólidos. Baseada nos trabalhos de Duckworth (1971) definiu o parâmetro "b" como a quantidade de água ligada por unidade de peso de sólidos e portanto não dispo-

nível para o congelamento, a qualquer temperatura. Neste caso, a fração molar de água ativa será :

$$X_a = (m_a - b \cdot m_s) / [m_a + (E - b) m_s] \quad \text{III- 6}$$

A introdução do parâmetro "b" também serve para corrigir o comportamento não-ideal do alimento. Schwartzberg (1981) introduziu as seguintes simplificações :

$$\overline{\Delta H} \cong \Delta H_o + 0.5 (C_{pa} - C_{pg}) (T_o - T)$$

onde " ΔH_o " é a entalpia de congelamento a " T_o ", " C_{pa} " e " C_{pg} " são calores específicos da água líquida e sólida respectivamente. E ainda:

$$\overline{\Delta H} / T T_o \cong \Delta H_o / T_o^2 \quad \text{e} \quad \ln X_w \cong (X_w - 1) / X_w$$

neste caso sua equação passa a ser :

$$E \cdot m_s / (m_a - b \cdot m_s) = 18 \Delta H_o (T_o - T) / R T_o^2 \quad \text{III- 7}$$

Valores precisos de "b" tem sido determinados por Duckworth (1971) usando analisador térmico-diferencial (DTA). Para músculo de peixe o valor de "b" está na faixa de 0,24 a 0,27 e para vegetais varia de 0,18 a 0,25. Riedel (1956), reporta 0,39 para peixe e 0,35 para carne magra. Usando estes valores na equação III-7 Schwartzberg (1981) obteve excelente concordância

com valores experimentais de curvas de temperatura de congelamento para extrato de café, carne e solução de sacarose e glicose.

Se se avalia experimentalmente os pontos de congelamento a dois conteúdos de água, ma_1 e ma_2 , com as temperaturas de início de congelamento T_{i1} e T_{i2} , respectivamente, podemos aplicar a Equação III-7 duas vezes e obter "b" pela divisão delas :

$$(ma_1 - b \cdot ms_1) / (ma_2 - b \cdot ms_2) = (T_o - T_{i2}) / (T_o - T_{i1}) \quad \text{III-8}$$

Durante o congelamento de um produto alimentício, se a fração de gelo formado for $mg = (ma_o - b \cdot ms) - (ma - b \cdot ms)$, então :

$$mg = (ma_o - b \cdot ms) [(T_i - T) / (T_o - T)] \quad \text{III-9}$$

E a taxa de congelamento "S" (massa de gelo formado por kg de alimento e por grau de temperatura abaixada) é :

$$S = -dm_g/dT = (ma_o - b \cdot ms) \times (T_o - T_i) / (T_o - T)^2 \quad \text{III-10}$$

onde "ma_o" é a massa inicial de água por kg de alimento. Schwartzberg (1976) fez um estudo minucioso das diversas formas simplificadas da equação fundamental e as comparou com relações exatas. Concluiu, através de análises de erros que na maioria dos casos os desvíos máximos não chegaram a 2%. Schwartzberg chega a sugerir correcções para ajustar suas equações simplifica-

das às exatas, mas um estudo mais completo sobre o assunto foi feito por Succar e Hayakawa (1983).

Caso as simplificações que levaram à equação III-7 não possam ser assumidas, as relações ficam mais complexas. Para calcular "b", por exemplo pode-se deduzir a seguinte equação :

$$(N_1-b)/(N_2-b) = (1-Aw_2) \times Aw_1 / (1-Aw_1) \times Aw_2 \quad \text{III-11}$$

onde "N" é o peso de água por unidade de peso sólido seco e as atividades são calculadas pela equação III-1.

Recentemente, Chen (1985a, b) retomou a questão a partir da equação III-4 e após simplificações diferentes das de Schwartzberg obteve a seguinte expressão:

$$mg = [ms/Ms \times RT_0^2/\Delta H_0] \times (T_i - T)/(T_i - T_0)(T - T_0) \quad \text{III-12}$$

onde "mg" é a massa de gelo na temperatura T, e T_i é a temperatura do início de congelamento do alimento. A taxa de congelamento, "S" é calculada por Chen (1985) :

$$S = - dm_g/dT = ms_0/Ms \times RT_0^2/H_0 \times 1/(T - T_0) \quad \text{III-13}$$

O peso molecular "Ms" efetivo é determinado por via calorimétrica usando a equação de entalpia (ver secção IV-2):

$$Ms = ms_0 \times RT_0^2 / t_{tr} [H_f/(t - t_{tr}) - 0,37 - 0,3ms] \quad \text{III-14}$$

Como Chen não tinha considerado a fração de água ligada, ele observa uma contínua variação de "Ms" com a concentração de sólidos. Para músculo de bacalhau a seguinte correção se ajustava melhor aos dados experimentais

$$Ms = N / (1 - ms) \quad \text{onde } N = 404,9 \quad \text{III-15}$$

A temperatura de início de congelamento é calculada pela inflexão da curva Temperatura x Entalpia traçada com dados calorimétricos.

Observando as equações desenvolvidas, fica aparente a necessidade de definir muito bem o ponto de início de congelamento do alimento. Um trabalho antigo de Rosenfeld (1903) citado por Planck (1963) reporta valores de ponto de congelamento para peixes fazendo uma distinção entre animais hipotônicos e isotônicos. O ponto de congelamento do grupo dos hipotônicos está situado entre $-0,6$ a -1°C ; a este grupo pertence o maior número de peixes marítimos gadídeos como bacalhau, badejo, além de cavala, linguado, robalo etc. No grupo isotônico se encontram os tubarões e as raias e seu ponto de congelamento vai desde $-1,8$ até $-2,0^{\circ}\text{C}$, muito perto do ponto de congelamento da água de mar que é $-2,6^{\circ}\text{C}$. A este grupo também pertencem carangueijos, ostras e mexilhões.

Um último aspecto pouco discutido em relações termodinâmicas do filé de peixe é a influência do conteúdo de gordura. A gordura forma uma fase a parte e Schwartzberg (1981) sugere que, com relação à temperatura de início de congelamento ela seja

simplesmente descontada do sistema e as concentrações recalculadas com base em um total não graxo. As fibras protéicas por outro lado, também são insolúveis e portanto também não deveriam ser consideradas.

Como o peixe em estudo tem um teor de gordura baixo (Tabela II-4) o erro introduzido, ignorando-se a influência da gordura, deve ser pequeno, sobretudo no cálculo de entalpia. O calor específico da gordura é semelhante ao da proteína.

III.3.2 Resultados experimentais de ponto de congelamento.

Para as determinações precisas do abaixamento de ponto de congelamento foi usado um termopar cobre-constantan acoplado ao "Digistrip" (Kaye Instruments, Model DR3-3C Digistrip III, Made in USA, com dois dígitos decimais de precisão). O conjunto era recalibrado periodicamente acusando um desvio positivo constante de 0,09°C. Os valores a seguir apresentados já tem incorporados esta correção.

(a) Ponto inicial de congelamento do filé de peixe.

A determinação precisa do ponto de início de congelamento de músculos de peixe fica geralmente prejudicada, sobretudo por problemas de transferência de calor interna ao alimento e consequentemente a não-uniformização de sua temperatura. Constatou-se que uma forma de evitar esta imprecisão é diminuir a resistência interna a transferência de calor, utilizando-se pequenos pedaços (dimensões típicas 20 x 30 mm) expostos em toda sua superfície ao meio de resfriamento.

O calorímetro descrito e utilizado também nas determinações de entalpia (Capítulo IV) foi adaptado para a avaliação do ponto de congelamento conforme se mostra na Figura III-1. O filé de peixe cru, cozido ou seco, contendo o termopar, foi envolvido em papel alumínio e posteriormente em um saco de polietileno. O calorímetro já contendo aproximadamente 400 ml de salmoura (NaCl) ou etileno glicol a mais ou menos -10°C recebia então a amostra de peixe. A temperatura era anotada a cada 10 segundos até ultrapassar o ponto de congelamento (tempo aproximado 5 a 7 minutos). Cada amostra congelada era descongelada e congelada por três vezes com excelente reprodutibilidade. O filé de peixe cru, seco e cozido apresentou para os diferentes graus de umidade os pontos de início de congelamento apresentados na Tabela III-1.

Tabela III-1

Temperatura de início de congelamento para filé cru, seco e cozido.

Peixe	Umidade	"ms"	Ti de congelamento.
	(%)	(g/g)	$^{\circ}\text{C}$
Cru	79,5	0,205	-0,95
Seco	76,0	0,240	-1,18
	75,0	0,250	-1,21
	74,8	0,252	-1,24
Cozido	T* 40 $^{\circ}\text{C}$ 78,5	0,215	-0,94
	T* 70 $^{\circ}\text{C}$ 74,2	0,258	-1,04

*Temperatura de cozimento.

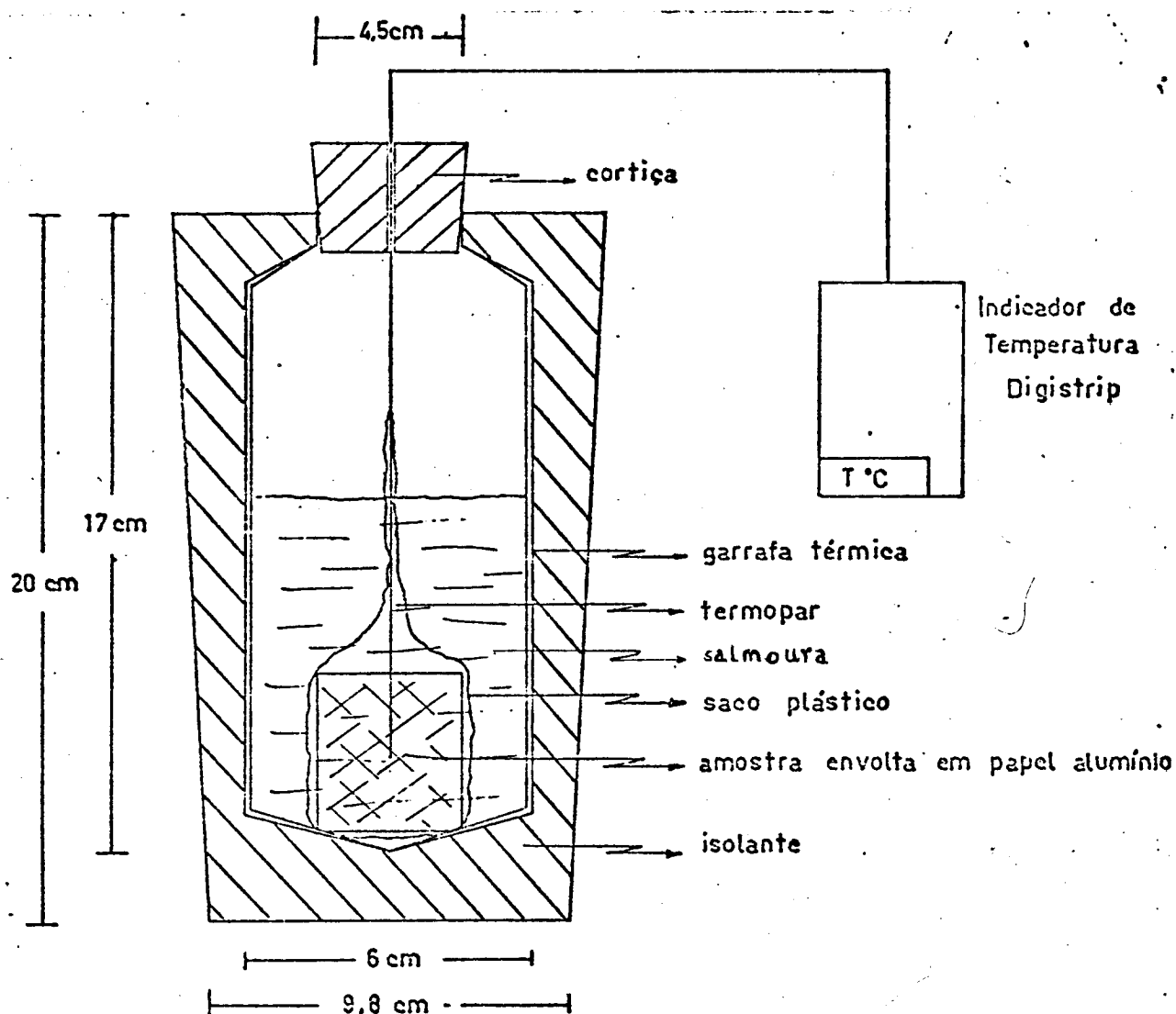


Figura III-1 Garrafa térmica para determinação de ponto de congelamento do filé de peixe.

Os valores experimentais para filé de peixe cru e seco seguem o princípio da diminuição do ponto de congelamento com o aumento da concentração causado pela perda de água no produto;

os valores se encontram dentro dos valores reportados por Rosenfeld (1903). Peixe cozido foge a este padrão pois além de perder umidade, perde sais e produtos solúveis como vitaminas, proteínas e gorduras que afetam o valor do ponto de congelamento e o peso molecular.

(b) Ponto de início de congelamento do suco.

O suco perdido pelo peixe durante o cozimento foi coletado em tubos de ensaios e colocado sob refrigeração até seu uso. O equipamento utilizado para testes de congelamento está desenhado na Figura III-2. Ele consta simplesmente de um tubo de ensaio, e uma haste agitadora na qual se instalou um termopar. O tubo de ensaio é colocado num calorímetro que contém salmoura a -10°C , sob uma constante e vigorosa agitação.

As temperaturas foram anotadas a cada 10 segundos até que o congelamento prejudicasse a agitação, que levava em média 2 minutos. Em todos os ensaios o sub-esfriamento foi bem nítido isto é, a curva de resfriamento passa por um mínimo (cerca de 2°C abaixo do ponto de congelamento) antes da formação dos cristais de gelo. A temperatura de congelamento foi identificada como a temperatura estável que se atingia logo após o sub-resfriamento.

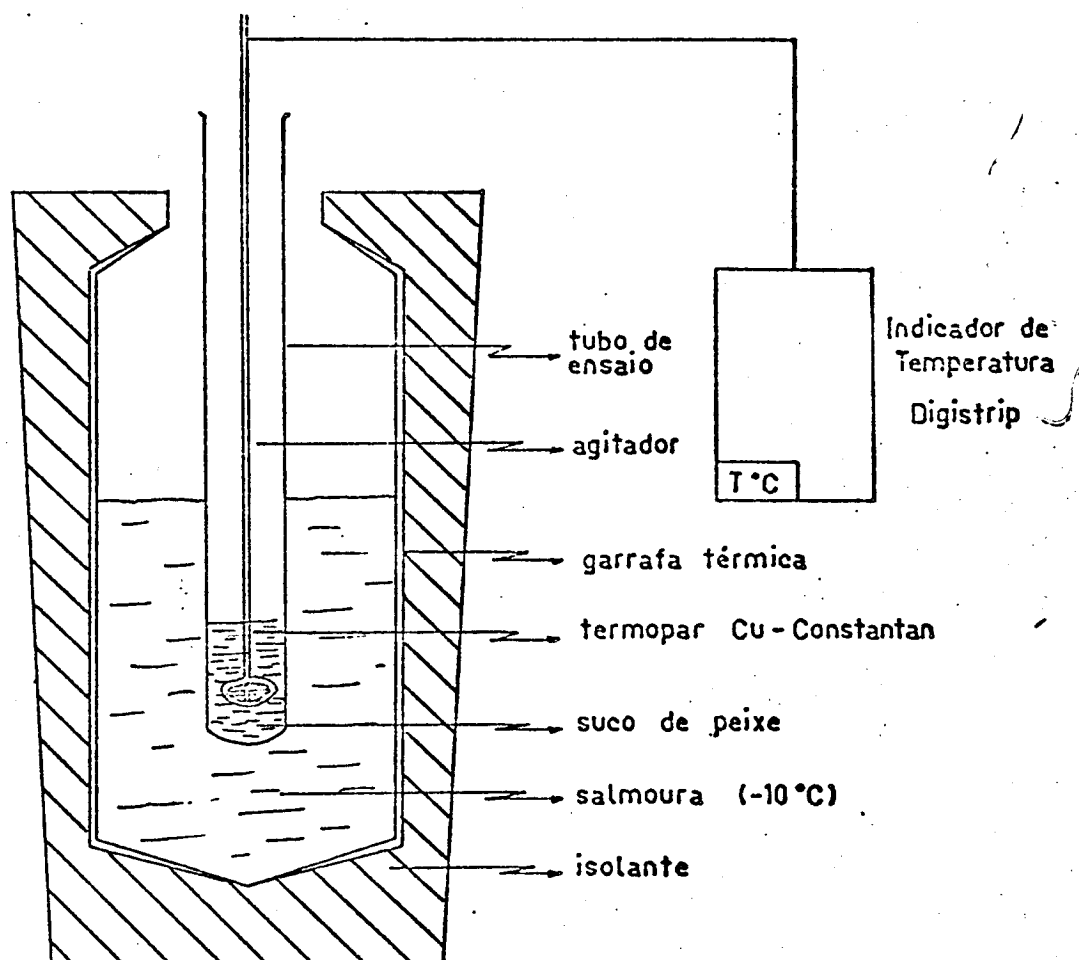


Figura III-2 Garrafa térmica para determinação do ponto de congelamento do suco de peixe.

Tabela III-2

Temperatura de congelamento do suco de peixe cozido a 40 e 70°C
a diferentes concentrações.

Temperatura	"ms"	Ponto de congelamento
°C	(g/g)	°C
	0,066	-0,72
40	0,038	-0,40
	0,022	-0,23
	0,063	-0,79
70	0,033	-0,40
	0,022	-0,26

Os valores determinados apresentam a mesma tendência de variação da temperatura com a concentração, isto é, o ponto de congelamento diminui com o aumento da concentração. Dados similares foram encontrados nos trabalhos de Heldman (1974), Schwartzberg (1981), Chen (1985 a, b).

(c) Discussão dos Resultados e Conclusões.

Os valores experimentais levantados e as relações termodinâmicas apresentadas, permitem uma análise do fenômeno de congelamento observado. Não só para avaliar a precisão dos resultados mas também para deduzir outros parâmetros, como por exemplo, a porcentagem de gelo formado. A preferência será dada às equações de Schwartzberg por estarem baseadas em premissas simples e realistas sob o ponto de vista físico químico. As relações deduzidas por Chen também são apresentadas, para fins de comparação.

(c).1 Ponto de congelamento do filé do peixe.

O valor de "b" foi calculado a partir dos dados experimentais do ponto de congelamento do filé cru (natural e seco) da Tabela III-1. Aplicando a Equação III-11, o valor encontrado foi 0,30 que se situa entre os valores reportados por Duckworth (1971) e Riedel (1956).

Com os dados de "b", "ma.", "ms" e os pontos de congelamento determinou-se os valores de "E" (Equação III-7) e então "Ms" (peso molecular).

A média de 4 determinações foi 552,2 e o desvio padrão de 8,4. Com o valor de "b" de 0,30 e "Ms" de 552,2 usando a Equação III-7 foi traçada a curva dos pontos de congelamento (Figura III-3) e se confirmou o bom ajuste aos dados experimentais.

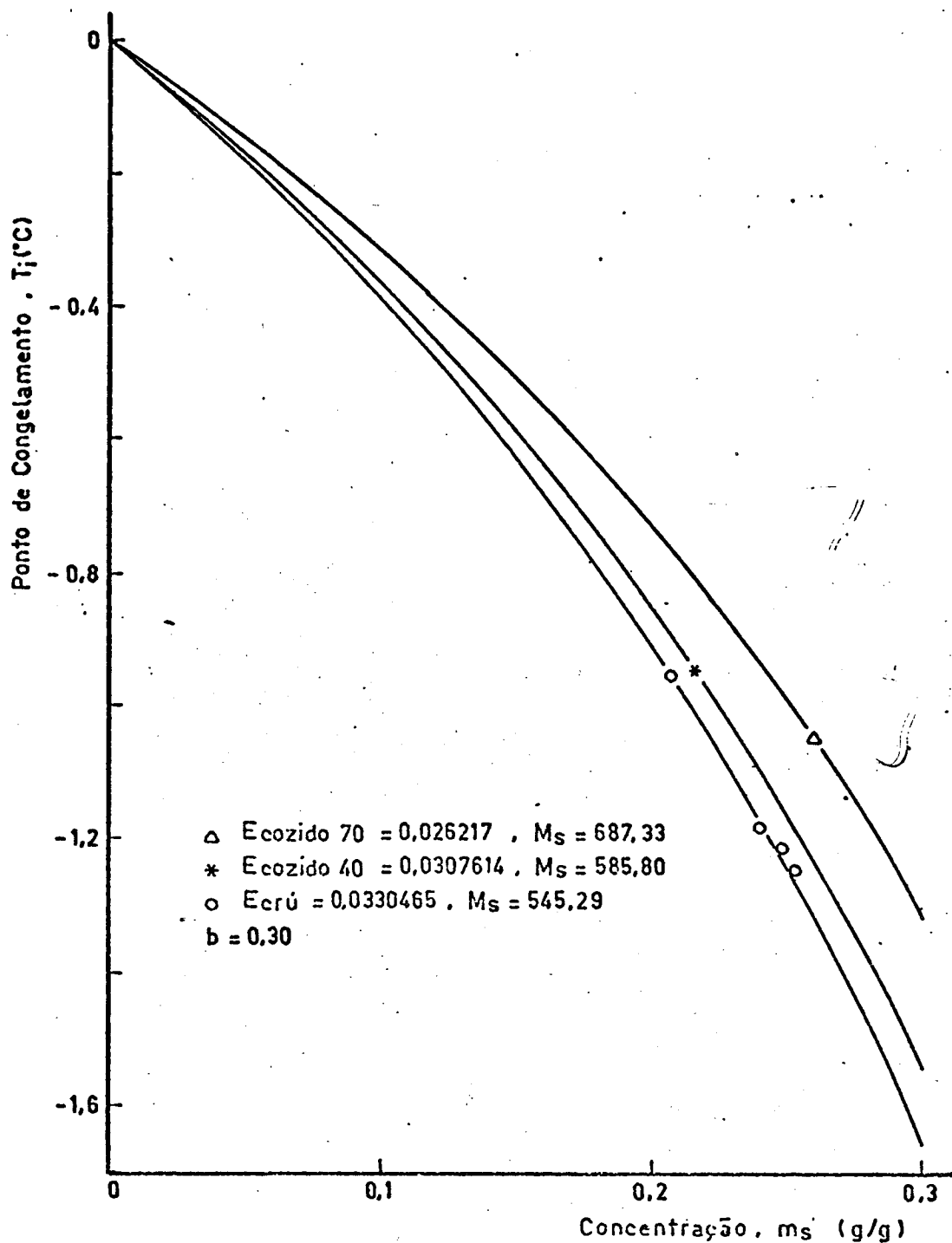


Figura III-3 Curvas teóricas de ponto de congelamento do filé de peixe cru e cozido em comparação com os resultados experimentais.

O parâmetro "b" certamente deve ser influenciado pelo cozimento que afeta o poder de retenção de água pelas moléculas. O efeito provavelmente é pequeno e na falta de dados experimentais foi assumido o mesmo valor de "b" obtido para o peixe cru e calculado o peso molecular dos solutos do peixe cozido a 40°C ($M_s = 585,8$) e a 70°C ($M_s = 687,3$). O aumento do peso molecular em relação ao do peixe cru é coerente, pois o cozimento libera um suco rico em sais e proteínas solúveis de baixo peso molecular e esse processo geralmente é mais intenso na medida em que se aumenta a temperatura (Beraquet et al, 1984).

A fim de tornar nítida a diferença de comportamento do peixe cru e cozido, traçou-se também na Figura III-3 as curvas previstas pela equação III-7 para as duas intensidades de cozimento.

A Equação de Chen (Equação III-14) para o cálculo de " M_s " exige informações sobre a entalpia do peixe. Utilizando a relação de ajuste (Equação III-15), entretanto, com " $N = 404,9$ " obtêm-se valores de peso molecular que variam de 509 a 541 conforme a concentração (valor médio 530,80 ; desvio padrão 14,7). Estes valores são inferiores aos calculados pela equação de Schwartzberg, provavelmente devido a diferenças de espécies, pois o valor de " $N = 404,9$ " foi calculado por Chen com dados de bacalhau.

O conteúdo e a taxa de formação de gelo foram calculados utilizando-se as fórmulas de Schwartzberg (Equações III-9 e III-10) e Chen (Equações III-12 e III-13) e os resultados são apresentados na Tabela III-3.

Tabela III-3

Conteúdo e velocidade de formação de gelo segundo a temperatura
no filé de pescada cru, seco e cozido.

T °C	Filé de peixe cru				Filé de peixe seco				Filé de peixe cozido			
	mg	mg	S	S	mg	mg	S	S	mg	mg	S	S
	Schw.	Chen.	Schw.	Chen.	Schw.	Chen.	Schw.	Chen.	Schw.	Chen.	Schw.	Chen.
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
- 1,5	0,269	0,271	0,3096	0,3121	0,117	0,118	0,3704	0,3739	0,204	0,206	0,3072	0,3099
- 2,0	0,385	0,388	0,1741	0,1756	0,255	0,258	0,2083	0,2103	0,319	0,322	0,1728	0,1743
- 5,0	0,594	0,599	0,0279	0,0281	0,505	0,510	0,0333	0,0336	0,526	0,531	0,0277	0,0279
-10,0	0,664	0,609	0,0070	0,0070	0,589	0,594	0,0083	0,0084	0,596	0,601	0,0069	0,0070
-15,0	0,687	0,692	0,0031	0,0031	0,617	0,622	0,0037	0,0037	0,619	0,624	0,0031	0,0031
-20,0	0,698	0,704	0,0017	0,0018	0,630	0,636	0,0021	0,0021	0,630	0,636	0,0017	0,0017
-25,0	0,705	0,711	0,0011	0,0011	0,639	0,645	0,0013	0,0014	0,637	0,643	0,0011	0,0011
-30,0	0,710	0,716	0,0008	0,0008	0,644	0,650	0,0009	0,0009	0,642	0,647	0,0008	0,0008
-35,0	0,713	0,719	0,0006	0,0006	0,648	0,654	0,0007	0,0007	0,645	0,651	0,0006	0,0006
-40,0	0,716	0,722	0,0004	0,0004	0,651	0,657	0,0005	0,0005	0,647	0,653	0,0004	0,0004

Dados experimentais:

Filé cru : ms = 0,2052 Ms = 542,85 Ti = -0,95
 Filé seco : ms = 0,2523 Ms = 556,56 Ti = -1,24
 Filé cozido : ms = 0,2580 Ms = 687,33 Ti = -1,04

Tabela III-4

Porcentagem de gelo em filé de peixe cru, seco e cozido em
função da temperatura.

Tº °C	Filé cru		Filé seco		Filé cozido	
	%mg	%mg	%mg	%mg	%mg	%mg
	Schw.	Chen.	Schw.	Chen.	Schw.	Chen.
0	0	0	0	0	0	0
- 1,5	33,8	34,1	15,6	15,7	27,5	27,7
- 2,0	48,4	48,8	34,2	34,5	43,0	43,4
- 5,0	74,7	75,3	67,6	68,2	70,9	71,6
-10,0	83,5	84,2	78,7	79,5	80,3	81,0
-15,0	86,4	87,1	82,5	83,2	83,4	84,1
-20,0	87,9	88,6	84,3	85,1	84,9	85,7
-25,0	88,8	89,5	85,4	86,2	85,8	86,6
-30,0	89,3	90,1	86,2	87,0	86,5	87,2
-35,0	89,8	90,5	86,7	87,5	86,9	87,7
-40,0	90,1	90,8	87,1	87,9	87,2	88,0

Observa-se que os valores calculados pelas duas equações são muito similares. Na Tabela III-4 se compara a porcentagem de gelo formado (kg gelo/100kg de água total) para filé de pescada cru, seca e cozida.

A Tabela III-5 mostra valores extrapolados a -40°C , uma temperatura que geralmente é considerada como referência pois assume-se que abaixo dela não ocorre mais congelamento. Isto é confirmado pelo baixo valor de "S" nesta temperatura.

Os valores obtidos pelas duas equações são bastante próximos. Os valores são típicos de congelamento de alimentos, ficando bem evidente a continuidade da formação de gelo com o abaixamento da temperatura.

Apesar disto entretanto, salienta-se que a maior parte de gelo se forma logo no início. No filé cru, 75% da água já está congelada a -5°C . Isto corresponde a cerca de 82% de água congelável. Com filé cozido isto ocorre a cerca de $-6,3^{\circ}\text{C}$ e com filé seco a -7°C .

Nos métodos simplificados de cálculo do tempo de congelamento que utilizam um valor médio de temperatura de congelamento poder-se-ia usar a média aritmética da temperatura do início do congelamento e a temperatura na qual 75% da água tenha congelado.

No presente caso ela corresponde a :

Filé cru : $-2,97^{\circ}\text{C}$

Filé cozido : $-3,77^{\circ}\text{C}$

Filé seco : $-4,02^{\circ}\text{C}$

Observa-se que os valores calculados pelas duas equações são muito similares. Na Tabela III-4 se compara a porcentagem de gelo formado (kg gelo/100kg de água total) para filé de pescada cru, seca e cozida.

A Tabela III-5 mostra valores extrapolados a -40°C , uma temperatura que geralmente é considerada como referência pois assume-se que abaixo dela não ocorre mais congelamento. Isto é confirmado pelo baixo valor de "S" nesta temperatura.

Os valores obtidos pelas duas equações são bastante próximos. Os valores são típicos de congelamento de alimentos, ficando bem evidente a continuidade da formação de gelo com o abaixamento da temperatura.

Apesar disto entretanto, salienta-se que a maior parte de gelo se forma logo no início. No filé cru, 75% da água já está congelada a -5°C . Isto corresponde a cerca de 82% de água congelável. Com filé cozido isto ocorre a cerca de $-6,3^{\circ}\text{C}$ e com filé seco a -7°C .

Nos métodos simplificados de cálculo do tempo de congelamento que utilizam um valor médio de temperatura de congelamento poder-se-ia usar a média aritmética da temperatura do início do congelamento e a temperatura na qual 75% da água tenha congelado.

No presente caso ela corresponde a :

Filé cru : $-2,97^{\circ}\text{C}$

Filé cozido : $-3,77^{\circ}\text{C}$

Filé seco : $-4,02^{\circ}\text{C}$

Tabela III-5

 Conteúdo de água ligada a -40°C para filé cru, seco e cozido.

 $"b"=0,30$

Filé de pescada	Conteúdo de sólidos	Conteúdo de água total	Conteúdo de água ligada	
	%	%	SChw. %	Chen. %
Cru	20,5	79,5	9,9	9,2
Seco	25,2	74,8	12,3	12,0
Cozido	25,8	74,2	12,8	12,0

Como era de se esperar, para uma mesma temperatura o filé de peixe cru sempre têm maior porcentagem de gelo que os filés com menor conteúdo de água (cozido ou seco). Uma conclusão mais importante é obtida da Tabela III-4 onde se observa que o peixe cru forma mais gelo não só porque tem maior conteúdo de água, mas também porque em relação ao cozido uma maior parte desta água é congelável.

Em média pode-se considerar que cerca de 10% do conteúdo de água do peixe se mantém não congelada a -40°C , que concorda com os dados apresentados por Riedel (1956).

(c).2 Ponto de congelamento do suco do filé cozido.

A análise do comportamento do suco foi feita apenas com as equações de Schwartzberg (1981). Seguindo-se o mesmo procedimento usado na seção anterior achou-se os seguintes valores de "b" :

Suco extraído a 40°C	b= 0,13
Suco extraído a 70°C	b= 0,135

Estes valores de "b" são da ordem de grandeza de glicose (0,17) determinado por Schwartzberg (1981). Os pesos moleculares achados foram:

Ms a 40°C	182,52
Ms a 70°C	158,05

As curvas correspondentes (Equação III-7) são traçadas na Figura III-4 e se observa uma excelente concordância com os valores experimentais. O peso molecular dos sólidos no suco é relativamente baixo devido à maior influência relativa dos sais minerais no conjunto, conforme se vê na Tabela II-5. Este efeito dos sais também foi observado por Bakshi e Johnson, (1983).

A diferença de valores entre o suco extraído a 40 e 70°C se deve a uma maior cocção do último, que permite a saída de mais água e sais minerais.

O mesmo estudo relativo a formação de gelo poderia ser feito para o suco. Considerou-se desnecessário entretanto, pois ele não é importante no contexto de trabalho, uma vez que foi

impossível determinar exatamente a concentração de suco entre a matriz protéica do peixe.

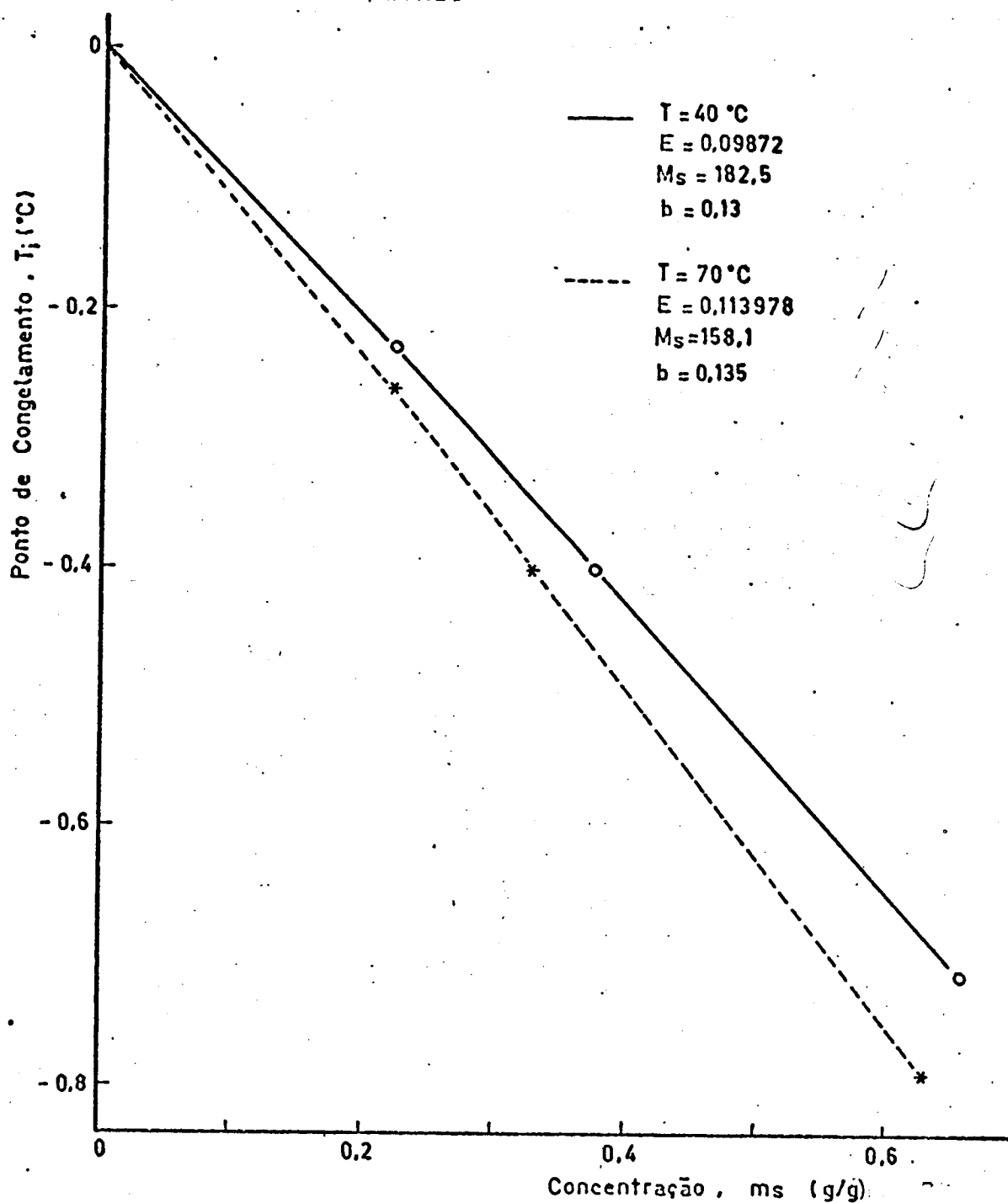


Figura III-4 Ponto de congelamento do suco do filé de Peixe cozido.

IV. ENTALPIA DE CONGELAMENTO.

IV.1 Considerações gerais.

A entalpia, ou conteúdo de energia de um alimento congelado, é uma combinação de calor sensível e latente. A contribuição de calor sensível à entalpia está relacionada com a variação de temperatura e portanto depende do calor específico. A contribuição de calor latente diz respeito à magnitude da fração de água congelada no produto. Desprezando o calor de mistura, a entalpia "H" pode ser expressa como a soma do conteúdo de energia dos componentes do produto :

$$H_t = H_s + H_a + H_l + H_g$$

IV- 1

onde as contribuições incluem calor sensível para produto sólido "Hs", entalpia para água não congelada "Ha", calor latente "Hl", e calor sensível para o gelo "Hg". Todas as contribuições à entalpia total "Ht" são funções da temperatura e da fração de água congelada numa dada temperatura. Como a entalpia só é medida como diferenças de valores, é preciso assumir uma temperatura de referência "Tr". Normalmente se fixa entalpia de referência Hr = 0 em Tr = -40°C.

Heldman (1982) propôs a seguinte forma de cálculo, para os termos da equação IV-1:

$$H_t = W_s \int_{-40}^{T_0} C_{ps} dT + W_a C_{pa} \int_{T_0}^{T_c} dT + \int_{-40}^{T_0} W_a (T) C_{pa} (T) dT + W_a (T) L + \int_{-40}^{T_c} W_g (T) C_{pg} (T) dT$$

IV- 2

onde "Cps" é o calor específico do sólido, "Cpa" calor específico da água, Cpa(T) calor específico da água não congelável e "L" calor latente da água; "Ws" é a massa do sólido, "Wa" a massa de água e "Wg" a massa de gelo.

Um trabalho melhor estruturado foi feito por Schwartzberg (1976, 1981) e Chen (1985a, b), que calcularam a entalpia através de integração de um calor específico aparente (engloba o calor sensível e o latente) e das relações para abaixamento do ponto de congelamento.

Riedel (1956) e o Instituto de Pesquisa de Moscou (1956), citado por Planck (1963); reportaram que a entalpia pode ser medida por via calorimétrica de forma muito exata. Eles fazem um grande número de estudos em diferentes alimentos, entre eles filé de peixe.

IV.2 Calor específico.

O cálculo de entalpia necessita das relações que forneçam o calor específico (real ou aparente) em função da composição e da temperatura. O calor específico real dos alimentos é uma propriedade que pode ser definida, com boa precisão devido à grande influência da água no mesmo. Os valores e as relações abaixo dão o calor específico em (kcal/kg °C).

Siebel (1892) citado na ASHRAE (1977), fez os primeiros estudos, relacionando diretamente o calor específico ao conteúdo de água do alimento. Suas equações são as seguintes:

$$C_{pa} = 0,8 \text{ ma} + 0,20$$

IV- 3

$$C_{pb} = 0,3 \text{ ma} + 0,20$$

IV- 4

onde "ma" é a porcentagem de água no alimento e "Cpa" e "Cpb" são calores específicos acima e abaixo do ponto de congelamento.

Para temperaturas acima do congelamento esta relação foi atualizada por Dickerson (1967) :

$$C_{pa} = 0,40 + 0,6 \text{ ma}$$

IV- 5

Chen (1985a) utiliza a relação de Staph e Woolrich (1951) para calor específico acima do congelamento :

$$C_{po} = 1 - 0,55 \text{ ms} - 0,15 \text{ ms}^3$$

IV- 6

Outro trabalho no assunto é de Charm (1971) que inclui parâmetros de componentes dos alimentos (gordura, proteína, cinzas, carboidratos e água). Schwartzberg (1981) sugere os seguintes valores para estimar o calor específico dos diversos componentes : proteína 0,36; carboidratos 0,34; cinzas 0,42; gelo 0,50; gordura de carne 0,42; esses valores são ligeiramente diferentes dos de Riedel.

A capacidade calorífica da amostra totalmente congelada "Cf" usada por Schwartzberg (1981) pode ser calculada pela equação :

$$C_f = m_s \hat{C}_s + (m_a - b m_s) C_{pg} + b m_s C_a.$$

IV- 7

onde " $\hat{C}_s$ " é a capacidade calorífica parcial de solúveis e sólidos, " C_{pg} " a capacidade calorífica do gelo e " C_a " a capacidade calorífica da água.

Um resumo de trabalhos na área são apresentados por Jowitt et al (1983) e Succar (1985).

IV.3 Entalpia.

O calor específico aparente ou efetivo, é definido como a derivada da entalpia total em relação a temperatura. Considerando o alimento um sistema fechado onde apenas água se transforma em gelo, tem-se de Schwartzberg (1981) :

$$C = dH/dT = m_a dH_a/dT + H_a dm_a/dT + m_g dH_g/dT + H_g dm_g/dT + m_s d\hat{H}_s/dT.$$

IV- 8

onde dH_a/dT , dH_g/dT e $d\hat{H}_s/dT$ são respectivamente " C_a " capacidade calorífica da água; " C_g " capacidade calorífica do gelo, " $\hat{C}_s$ " capacidade calorífica parcial dos componentes não aquosos.

Após uma série de substituições e usando a equação III-10 para dm_g/dT , Schwartzberg chegou a :

$$C = C_f + \Delta H_o (m_a - b m_s) t_i / t^2$$

IV- 9

onde " C_f " é calculado pela equação IV-7, " t_i " é a temperatura de início do congelamento medida em °C.

Esta equação se ajusta bem aos dados experimentais de carne e peixe levantados por Riedel.

Chen (1985a) por sua vez, com um raciocínio semelhante usando a equação III-13 e a equação de Siebel para "Cf", chegou a:

$$C = 0,37 + 0,3 m_s + (m_s/M_s) \times (R T_o)^2 / t^2 \quad \text{IV-10}$$

Esta equação é limitada para alimentos com umidade acima de 40% e também concorda bem com os dados experimentais da carne e de peixe.

A integração das equações III-9 e III-10, torna a resultar nas entalpias. Por simplificação, a referência ($H = 0$) foi assumida à temperatura de início do congelamento " t_i ". No caso de Schwartzberg, chega-se a :

$$H = (t - t_i) [C_f + (m_a - b m_s) \times \Delta H_o / t] \quad \text{IV-11}$$

Chen (1985a) produz a equação IV-12 :

$$H = (t - t_i) [0,37 + 0,3 m_s + m_s/M_s \times R T_o^2 / t t_i] \quad \text{IV-12}$$

onde " t " e " t_i " são as temperaturas de medição e referência em °C; e as equações IV-11 e IV-12 são válidas apenas para $t < t_i$.

Estas duas equações, por se tratarem de formas integradas deram um melhor ajuste aos dados experimentais do que as expressões de "Cp".

IV.4 Calorimetria.

Os calorímetros para determinação de entalpia e/ou calor específico apresentam diversas formas. Berthelot desenhou um que evita o calor parasitário, têm paredes prateadas e polidas interna e externamente, e consiste de três recipientes envoltos em cortiça (Rapin, 1978).

Um calorímetro menos volumoso foi desenhado por Arsonval-Dewar, no qual as paredes internas e externas eram prateadas e polidas, sendo necessário saber a capacidade calorífica do vaso calorimétrico para os cálculos.

O calorímetro de evaporação de líquido é um recipiente isolado termicamente e que contém uma determinada quantidade de líquido para evaporar a pressão e temperatura constantes, regulado por um jogo de resistências elétricas submergidas dentro do líquido e comandadas por um reostato (Rapin, 1978).

Os calorímetros que usam o método de mistura e suas modificações são os mais utilizados na determinação de calor específico e entalpia por serem de construção mais simples. A técnica consiste na adição de uma quantidade conhecida de água, a uma dada temperatura ao material cujo calor específico quer se determinar. O calor específico desconhecido pode ser calculado por um balanço de energia a partir do equilíbrio de temperaturas (Ohlsson, 1983).

Calorímetros adiabáticos com aquecedores de resistência elétrica também são amplamente usados. Riedel (1956) utilizou este aparelho no qual fez algumas modificações para seus trabalhos recentes.

No presente trabalho foi utilizado o calorímetro de mistura mostrado na Figura IV-1 para a determinação de entalpia. Sastry e Datta (1984) determinaram a entalpia da "ostra" usando um calorímetro similar ao do presente trabalho.

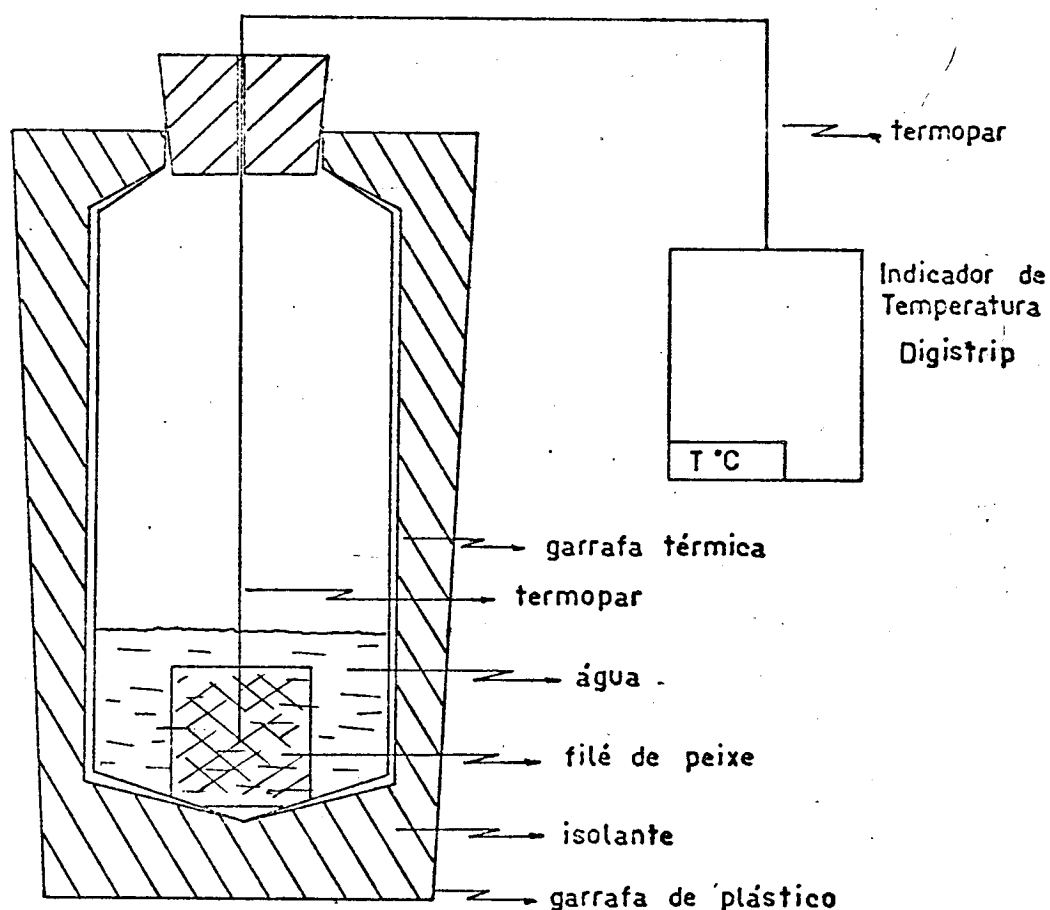


Figura IV-1 Garrafa térmica para determinação de entalpia do filé de peixe

O calorímetro foi construído a partir do corpo isolante de uma garrafa térmica. A caixa calorimétrica era seca e pesada cuidadosamente antes de cada experimento, agregando-se então água (cerca de 100 ml), pesando-se novamente para confirmar a massa de água. A temperatura da água era medida com termopares de cobre e constantan número 24. O filé de peixe contendo um termopar em seu centro, era congelado em congeladores domésticos (Frigidaire) regulados a diversas temperaturas. O filé era embalado em papel alumínio que era retirado alguns minutos antes das medições.

Os termopares foram conectados ao "Digistrip" e as temperaturas da água e do peixe no tempo zero (inicial) eram registradas. Procedia-se então a imersão do filé na água, sob uma constante agitação manual da garrafa. Em cerca de 15 minutos chegava-se a uma temperatura de equilíbrio que era anotada. O conjunto era novamente pesado e a diferença com o peso anterior correspondia à massa de peixe.

Com o equilíbrio das temperaturas a variação de entalpia do filé pode ser calculada pelo seguinte balanço :

$$w_p \Delta H_p = w_a C_{pa} (T_a - T_e) + q_c \quad \text{IV-13}$$

onde ΔH_p é a variação de entalpia do peixe entre a temperatura inicial do mesmo e a temperatura final " T_e ", " w_a " é o peso da água, " C_{pa} " é o calor específico da água, " T_a " é temperatura inicial da água, " T_e " Temperatura de equilíbrio da água e do filé, " w_p " o peso do filé de peixe e " q_c " corresponde à capacidade

de térmica do calorímetro entre as temperaturas inicial e final. Este valor foi obtido através de uma curva de calibração (ver Apêndice A).

No presente trabalho achou-se mais conveniente expressar a entalpia considerando como referencia ($H = 0$), a temperatura do ponto de congelamento. Portanto, para calcular a entalpia do peixe na sua temperatura original, é necessário descontar o calor que o peixe recebeu acima de seu ponto de congelamento, ou seja :

$$Hr(cru) = \Delta H_p - C_p(cru) (T_e - T_i) \quad IV-14$$

$$Hr(seco) = \Delta H_p - C_p(seco) (T_e - T_i) \quad IV-15$$

$$Hr(cozi.) = \Delta H_p - C_p(cozido)(T_e - T_i) \quad IV-16$$

Como o conteúdo de água no peixe era suficientemente alto usou-se o "Cp" do peixe calculado pela fórmula de Dickerson (1968) equação IV-5.

IV.5 Resultados Experimentais.

Os valores de entalpia obtidos com o calorímetro para file cru, seco e cozido a 70°C são apresentados nas Tabelas IV-1, IV-2 e IV-3. Eles foram calculados usando a equação IV-13 e as equações IV-14, IV-15 e IV-16.

Para uma melhor comparação com os modelos os valores foram também lançados nas Figuras IV-2 e IV-3 e na Tabela IV-4

Tabela IV-1

Determinação calorimétrica de filé de pescada cru ($m_a = 0,79$)

Peso filé g	Água			Peixe	kcal *	kcal corr.	Hexp.	HTi
	Temperatura °C "wa"			T				
	Ta	Te	g	°C			kcal/kg	kcal/kg
7,62	25,97	21,34	99,76	- 4,41	0,462	0,506	-66,39	-46,84
7,64	26,13	21,48	103,74	- 4,91	0,482	0,526	-69,90	-49,35
10,73	26,91	20,21	101,97	- 5,60	0,683	0,737	-68,70	-50,16
8,55	26,30	20,56	101,2	- 8,20	0,581	0,631	-73,79	-54,93
8,79	25,78	19,65	97,76	-10,20	0,599	0,659	-75,00	-56,94
12,41	28,11	19,37	100,22	-10,84	0,876	0,938	-75,57	-57,75
11,28	26,30	18,40	100,78	-12,04	0,796	0,868	-76,96	-59,99
11,23	28,10	19,70	100,31	-19,00	0,843	0,901	-80,20	-61,65
9,16	28,05	21,22	104,75	-20,67	0,715	0,760	-83,02	-63,57
9,09	27,97	20,62	100,64	-23,07	0,740	0,790	-86,88	-67,96
8,09	27,97	21,11	98,56	-30,00	0,676	0,723	-89,38	-70,04

* $w_a C_p (T_a - T_e)$ da água.

Tabela IV-2

Determinação calorimétrica de filé de pescada seca ($m_a = 0,75$).

Peso filé g	Água			Peixe	kcal	kcal	Hexp.	HTi
	Temperatura °C "wa"			T	*	corr.		
	Ta	Te	g	°C			kcal/kg	kcal/kg
10,12	28,05	21,97	102,17	- 5,98	0,621	0,661	-65,34	-45,0
8,87	28,20	22,70	103,41	- 6,90	0,569	0,603	-67,96	-47,60
8,47	25,81	20,50	100,72	- 8,37	0,535	0,575	-67,86	-49,38
7,27	25,80	21,32	105,13	- 9,40	0,471	0,517	-71,11	-51,93
6,03	28,10	24,12	100,14	- 9,60	0,399	0,423	-70,08	-48,52
8,54	27,19	21,83	102,85	- 9,75	0,551	0,591	-69,24	-49,62
9,08	25,94	19,65	102,04	-16,0	0,642	0,702	-77,29	-59,53
8,75	26,75	20,47	103,6	-17,95	0,651	0,703	-80,30	-61,84
13,21	26,04	16,60	96,3	-20,11	0,909	1,005	-76,09	-60,91
6,99	26,78	21,60	100,61	-20,37	0,521	0,564	-80,71	-61,29
11,30	27,97	19,59	103,51	-26,36	0,867	0,927	-82,07	-64,36

* $w_a C_p (T_a - T_e)$ da água.

Tabela IV-3

Determinação calorimétrica de filé de pescada cozida a 70°C,

(m_a = 0,745)

Peso	Água			Peixe	kcal	kcal	Hexp.	Hti
filé	Temperatura °C "wa"			T	*	corr.		
g	Ta	Te	g	°C			kcal/kg	kcal/kg
12,62	26,96	21,08	105,95	- 2,89	0,623	0,670	-53,09	-34,35
8,68	26,56	21,26	94,91	- 5,4	0,503	0,507	-63,02	-44,13
7,27	27,04	22,73	106,22	- 7,0	0,458	0,492	-67,65	-47,52
9,23	26,85	20,96	104,98	- 9,09	0,618	0,666	-72,19	-53,56
5,16	25,56	22,04	98,00	-11,90	0,345	0,383	-74,22	-54,67
5,89	25,30	21,87	113,37	-12,00	0,389	0,429	-72,81	-53,41
4,79	25,92	22,75	104,14	-12,57	0,330	0,364	-76,02	-55,87
10,71	26,99	19,78	98,47	-13,23	0,710	0,768	-71,71	-54,07
5,34	26,86	22,85	100,16	-20,40	0,402	0,435	-81,39	-61,16
9,10	25,38	19,07	106,33	-25,30	0,671	0,731	-80,32	-63,29
8,82	25,08	18,92	104,43	-25,50	0,643	0,708	-80,30	-63,40

* wa Cp (T_a - t_e) da água.

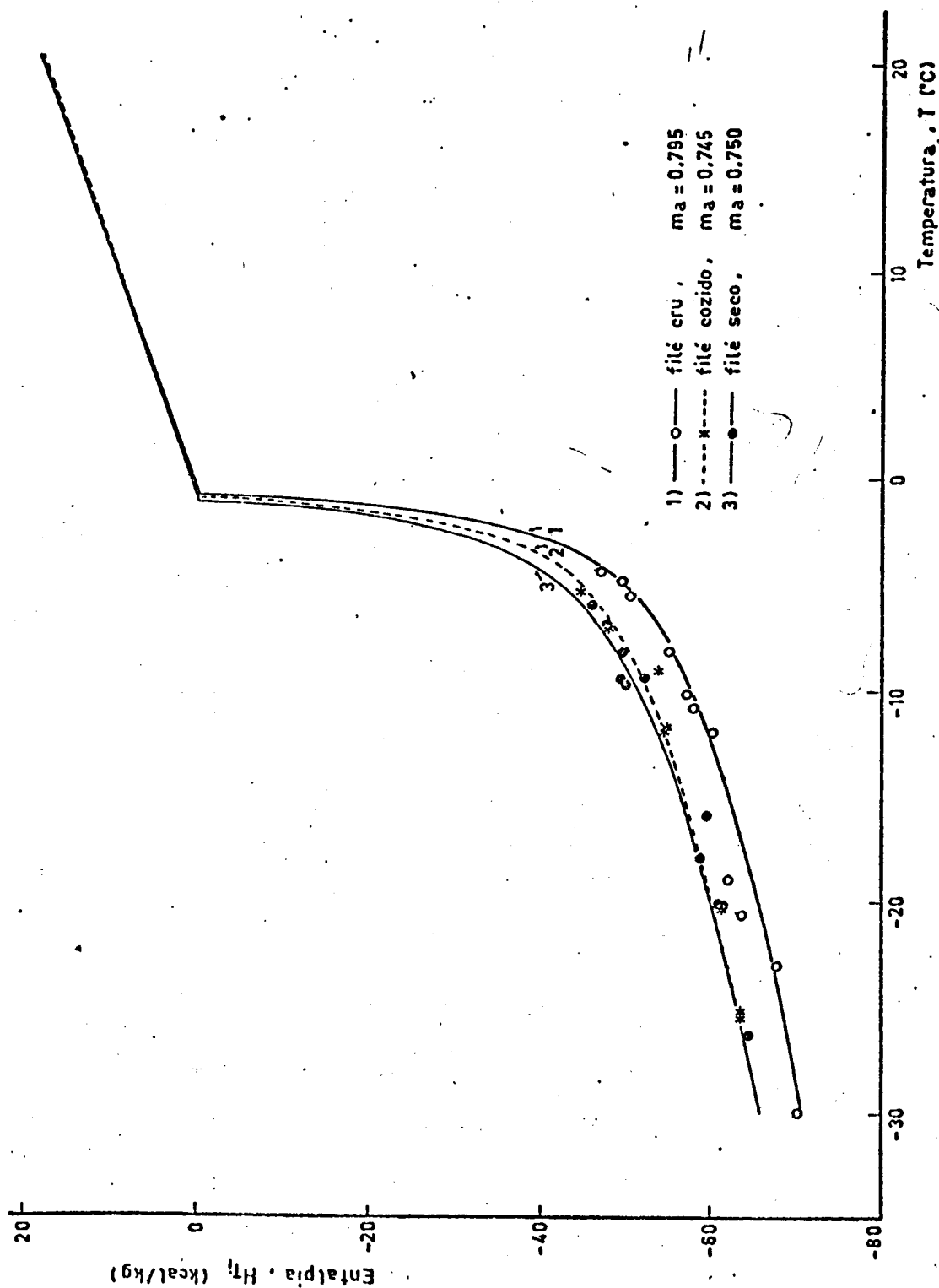


Figura VI-2 Comparação dos dados experimentais de entalpia com os teóricos de Schwartzberg.

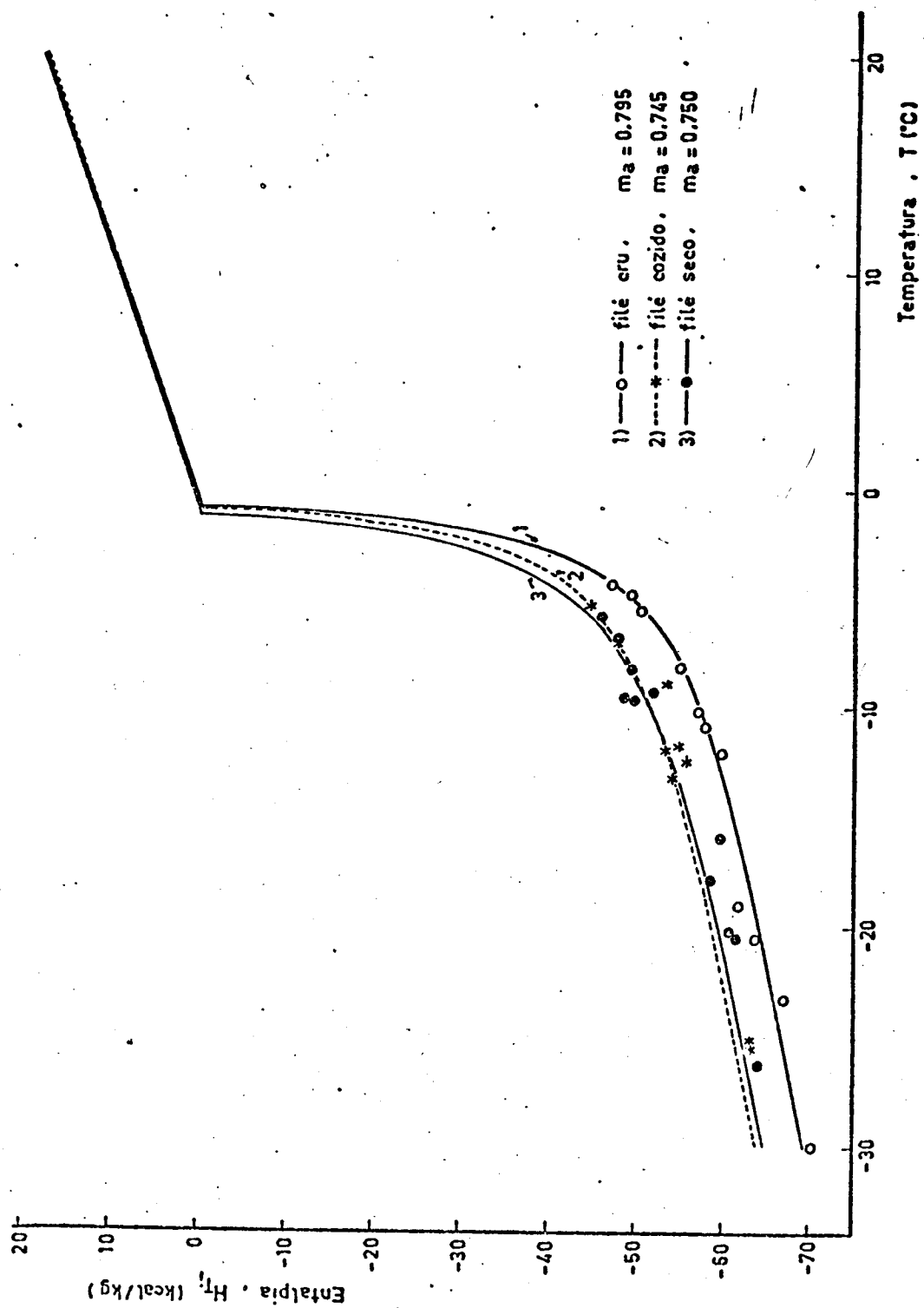


Figura VI-3 Comparação dos dados experimentais de entalpia com os teóricos de Chen.

junto com valores calculados com as equações IV-11 e IV-12.

a. Análise e discussão de resultados :

Os valores experimentais foram comparados com as equações teóricas de Schwartzberg (1976, 1981) e Chen (1985a).

No caso da equação de Schwartzberg utilizou-se o valor "b" = 0,30 e as temperaturas de início de congelamento determinadas no Capítulo III. Os valores de "Cf" do filé de peixe cru seco e cozido foram calculados com os valores sugeridos por Schwartzberg para os componentes (equação IV-8), e a composição química dos peixes (Tabela II-4).

Os seguintes valores foram obtidos :

Cf do peixe cru-----0,492 kcal/kg °C (ma = 0,795)

Cf do peixe seco-----0,489 kcal/kg °C (ma = 0,750)

Cf do peixe cozido-----0,491 kcal/kg °C (ma = 0,745)

As curvas correspondentes à equação IV-11 para os três tipos de peixe foram traçadas na Figura IV-2 e os valores para "H" calculadas e lançadas na Tabela IV-4. O mesmo foi feito com a equação IV-12 de Chen. (1985a) e as curvas traçadas na Figura IV-3.

Conforme adiantado no Capítulo III, os valores do peso molecular na equação de Chen devem ser obtidos a partir de dados experimentais de entalpia, como os aqui apresentados. Introduzindo-o na equação III-14, obteve-se os seguintes resultados em termos de média e desvio padrão :

Tabela IV-4

Comparação de dados de entalpia experimentais dos calculados
segundo a equações de Shwartzberg (1981) e Chen (1985).

Filé cru (kcal/kg)				Filé seco (kcal/kg)				Filé cozido (kcal/kg)			
T	Exper.	Schwar.	Chen.	T	Exper.	Schwar.	Chen.	T	Exper.	Schwar.	Chen.
20,00	---	18,37	18,37	20,00	---	18,06	18,06	20,00	---	17,82	17,82
15,00	---	13,99	13,99	15,00	---	13,81	13,81	15,00	---	13,59	13,59
10,00	---	9,60	9,60	10,00	---	9,56	9,56	10,00	---	9,35	9,35
5,00	---	5,22	5,22	5,00	---	5,31	5,31	5,00	---	5,12	5,12
- 0,95	0000	00	00	- 1,24	00	00	00	- 1,04	00	00	00
- 4,41	-46,84	-47,63	-47,31	- 5,98	-45,60	-44,44	-45,55	- 2,89	-34,35	-35,06	-34,99
- 4,91	-49,35	-49,16	-48,81	- 6,90	-47,00	-46,87	-47,47	- 5,40	-44,13	-45,22	-45,04
- 5,60	-50,16	-50,89	-50,50	- 8,37	-49,38	-49,30	-49,86	- 7,00	-47,52	-48,35	-48,11
- 8,20	-54,93	-55,32	-54,76	- 9,40	-51,93	-50,69	-51,21	- 9,09	-53,56	-51,20	-50,87
-10,20	-56,94	-57,63	-56,95	- 9,60	-48,52	-50,94	-51,45	-11,90	-54,67	-54,02	-53,56
-10,84	-57,75	-58,27	-57,55	- 9,75	-49,62	-51,12	-51,62	-12,00	-53,41	-54,11	-53,65
-12,04	-59,99	-59,37	-58,57	-16,00	-59,53	-56,87	-57,13	-12,57	-55,87	-54,60	-54,11
-19,00	-61,65	-64,48	-63,26	-17,95	-58,30	-58,28	-58,46	-13,23	-54,07	-55,14	-54,63
-20,67	-63,57	-65,54	-64,22	-20,11	-60,91	-59,74	-59,83	-20,40	-61,16	-60,14	-59,31
-23,07	-67,96	-67,00	-65,54	-20,37	-61,29	-59,91	-59,99	-25,30	-63,29	-63,08	-62,03
-30,00	-70,04	-70,97	-69,08	-26,36	-64,36	-63,59	-63,42	-25,50	-63,40	-63,19	-62,14

	"Ms" médio.	Desvio padrão
Filé cru	547,8	6.2 %
Filé seco	550,5	11.6
Filé cozido	689,1	13.8

Estes valores concordam muito bem com os valores de "Ms" obtidos pelo método da Schwartzberg mas diferem bastante dos valores sugeridos por Chen, através de sua equação de ajuste (equação III-15).

Os valores da Tabela IV-4 indicam uma boa concordância dos valores experimentais com os dois modelos teóricos. Infelizmente as equações não são lineares e nem linearizáveis, de modo que não se têm os parâmetros estatísticos clássicos que definem o ajuste das curvas.

A qualidade do ajuste entretanto pode ser demonstrada calculando-se o chamado erro médio relativo, definido por (Bizot 1983) :

$$\%R = \sqrt{\sum_{i=1}^n [(Hex. - Hc)/Hex]^2 / n} \times 100 \quad \text{IV-17}$$

onde "n" é o número de pontos experimentais (no caso 11) e "Hex" é a entalpia determinada experimentalmente e "Hc" a entalpia calculada por cada uma das equações. Os valores de %R obtidos são:

	Schwartzberg	Chen
Filé cru-----	2,0 %	1,3 %
Filé seco-----	2,7 %	2,7 %
Filé cozido-----	2,1 %	2,5 %

Os valores dos desvios são aceitáveis considerando as condições limitadas e simples dos equipamentos de trabalho. Eles também confirmam as teorias de Schwartzberg e Chen. O melhor ajuste da equação de Chen é justificável pois o parâmetro "Ms" foi definido com os próprios dados experimentais da entalpia.

As curvas experimentais (Figura IV-2, IV-3) deixam bem evidente que a porcentagem de água é o fator determinante nas propriedades calorimétricas dos produtos. Os pontos experimentais do peixe cozido e seco, com mesmo conteúdo de água se confundem e se diferenciam do peixe cru, mais úmido. O cozimento portanto, apesar de envolver a queda de nutrientes (minerais e proteínas), apenas afeta o comportamento termodinâmico do peixe em relação a seu ponto de início de congelamento. Conclusão semelhante já foi obtida por Riedel (1960), em seus gráficos de entalpia.

O bom ajuste das curvas de entalpia obtido permite concluir que tanto a equação de Schwartzberg como a de Chen podem ser usadas. A equação de Schwartzberg entretanto deve ser preferida pois assumindo o valor de "b" = 0,30, basta determinar a temperatura de início de congelamento do peixe em questão para se prever o comportamento termodinâmico no congelamento. Já Chen necessita de dados experimentais de entalpia afim de calcular "Ms" e então completar sua equação.

V. CONGELAMENTO DE ALIMENTOS : REVISÃO DE LITERATURA.

V.1 Considerações gerais.

A distribuição de temperatura dentro do produto durante o processo de congelamento varia consideravelmente de modo que o tempo de congelamento deve ser definido quanto a sua localização.

O centro térmico é o local que se esfria mais lentamente e é usado como referência. Como os materiais alimentícios não possuem um ponto de congelamento definido devido à presença de sólidos dissolvidos e a natureza da água ligada com os componentes do alimento, é preciso considerar uma faixa de temperatura na qual o calor latente é liberado. A região de -1 a -5°C é normalmente a zona de máxima formação de gelo ou "parada térmica", assim chamada por corresponder a uma patamar nas curvas temperatura x tempo durante o congelamento. Devido a natureza transiente do processo, a magnitude da "parada térmica" vai depender das condições de transferência de calor. Long (1955) e Ramaswamy e Tung (1984), encontraram que quanto mais alta é a temperatura inicial do produto mais curto será o tempo de "parada térmica".

A extensão da "parada térmica" também depende da posição da tomada de temperatura. Soluções numéricas indicam que ela é maior no centro geométrico do produto, vai diminuindo e ficando indefinido a medida que se afasta do centro (Joshi e Tao, 1974).

O Instituto Internacional de Refrigeração (1972) citado por Ramaswamy e Tung (1984) define o tempo nominal de congelamento de um dado produto de dimensões específicas e uma tempera-

tura inicial uniforme de 0°C, como o tempo necessário para que o "centro térmico" atinja uma temperatura 10°C abaixo do ponto inicial de congelamento.

O processo de congelamento pode ser dividido em três fases distintas: (a) O período de pré-esfriamento no qual o material é esfriado a uma temperatura inicial "Ta" até o ponto de início de congelamento "Ti". (b) Um período de mudança, onde o calor latente é liberado. (c) Um período de temperatura de equilíbrio onde a temperatura é baixada até a temperatura final "Tf". Infelizmente na prática, esta distinção não é bem definida e durante o congelamento as três fases podem existir em diferentes pontos do sólido.

Existem inúmeros estudos sobre a influência do congelamento e descongelamento na manutenção da qualidade do produto, todos eles indicando que ela está intimamente associada à taxa de congelamento, que por sua vez afeta o tamanho e número de cristais.

Teorias concernentes à depressão do ponto de congelamento (Capítulo III 3) nucleação e crescimento de cristais de gelo têm sido formulados por Fennema e Powrie (1964) e Heldman (1974).

Uma classificação dos processos em termos de velocidade de avanço da frente de congelamento "V", foi realizada por Leniger e Beverloo (1975), quando "V" for maior de 5 cm/h, o processo é considerado rápido; se está entre 1 a 5 cm/h, é moderadamente rápido e se for menor de 1 cm/h é lento.

A FAO (1977) indica que durante muito tempo se acreditava que o único fator de queda da qualidade do alimentos conge-

lados resultava do congelamento lento que induzia a formação de cristais de gelo grandes que rasgavam as paredes das células e como consequência havia perdas de fluido ao se descongelar o peixe.

No congelamento, rápido os cristais são pequenos ou causam poucos danos às células. Esta, entretanto, não é uma explicação completa pois as paredes celulares do tecido muscular são bastante elásticas para aceitar os cristais maiores sem sofrer danos. Atualmente se assume que a causa principal da qualidade inferior do produto congelado lentamente é a desnaturação da proteína provocada pela maior concentração de compostos salinos na parte não congelada da água. No congelamento lento, o produto permanece muito tempo entre -1 e -20°C , justamente a zona de maior atividade.

Na prática industrial, termina-se o congelamento do peixe quando seu centro atinge a -20°C . Em seguida o peixe deverá ser glaceado ou embalado e enviado imediatamente à câmara de estocagem de produtos congelados, que está a -30°C (FAO 1977, 1984).

V.2 Congeladores industriais.

São muitos os tipos de congeladores comercialmente utilizados para peixe. Geralmente se consideram como critérios mais importantes para sua seleção : (a) Aspectos financeiros : custo de capital e operação do equipamento, perdas por danos e desidratação. (b) Operacionalidade : capacidade, funcionamento contínuo ou descontínuo, serviços auxiliares necessários e se é adequado para o produto a congelar. (c) Viabilidade : se o con-

gelador pode operar no local desejado.

São três os métodos fundamentais para congelar peixe :

(a) Insuflar uma corrente de ar frio sobre o peixe (congeladores por circulação forçada do ar). (b) Contato direto entre o peixe e uma superfície esfriada (congelador de contato ou de placas). (c) Imersão ou pulverização com um líquido esfriado (congelador por imersão ou pulverização).

O congelador de circulação rápida de ar têm a vantagem de sua adaptabilidade, pois aceita produtos irregulares em forma e dimensões. Observou-se que uma velocidade do ar de 5 m/s é um bom compromisso entre uma taxa de congelamento adequada e o custo de ventilação.

Os congeladores de placas são, juntamente com os de circulação de ar, os mais usados para congelar peixe nos países industrializados. Tem um alto coeficiente de transferência de calor e são os mais apropriados para congelar blocos e pacotes de forma regular. As placas podem ser horizontais ou verticais e são construídas de ligas de alumínio, ferro galvanizado ou aço inoxidável. Os sistemas podem usar refrigerante primário (amônia ou refrigerantes halocarbonados) ou secundários (salmouras ou glicóis) circulando pela placa e criando superfícies de transmissão de calor em ambos os lados do produto. Todos os congeladores de placa têm atualmente sistemas hidráulicos que movimentam as placas pressionando o produto, aumentando assim sua densidade e os coeficientes de transferência de calor por contato (FAO, 1977, 1984).

Os congeladores de placas, alimentados por refrigerante

através de uma válvula de expansão termostática (expansão seca) são menos eficientes do que os por recirculação natural (evaporador inundado) e de circulação forçada (utilizando bomba). A diferença entre a temperatura da superfície da placa e a temperatura de evaporação do refrigerante do congelador de placas alimentado com uma válvula de expansão termostática seca é de 9 a 14°C e o tempo de congelamento é 30 a 50 % maior que os outros métodos.

Em uma operação de congelamento, os produtos embalados, com uma espessura de 25 a 75 mm (excepcionalmente 127 mm) são postos em bandejas e colocados no congelador. A vantagem de um bom coeficiente superficial de transferência de calor decresce gradualmente com o incremento de espessura (Ciobanu et al 1976). As placas são movimentadas, pressionando a carga 0,05 a 0,3 kg/cm². Afim de evitar deformações, as bandejas têm uma borda 1 a 3 mm menor do que o produto, ou então se usam guias de madeira adequadas.

Outra vantagem do congelador de placas é o fato de ser compacto pois precisa apenas 10 m³ para congelar 600 a 800 kg de filé por hora; e utiliza 30% menos energia que um congelador de fluxo de ar equivalente (Ciobanu et al 1976).

São muitas as indústrias no Brasil que se dedicam a comercializar estes equipamentos, principalmente para a indústria pesqueira (filé de peixe e camarão), de carnes (filé, "hamburger") e restaurantes (comidas prontas) (Frigostrella, 1986).

V.3 Tempo de congelamento em congeladores de placas.

O grande desenvolvimento tecnológico na indústria de congelamento está baseado em quase um século de pesquisas. O peixe por ser um alimento mais perecível, parece ter recebido as maiores atenções dos pesquisadores neste campo (Fennema 1976).

Muitos aspectos, sobretudo em termos de engenharia de processos e de projeto, ainda permanecem sem solução. O mais contundente é a não-existência de uma fórmula exata para o cálculo do tempo de congelamento. Esta lacuna é consequência da variação do conteúdo de gelo com a temperatura, que vai afetar a capacidade térmica efetiva e a condutividade térmica em cada posição no alimento com o tempo. Isto faz com que apenas métodos numéricos, do tipo diferenças finitas, possam fornecer um quadro real do histórico de temperatura. Heldman e Steffe (1985) apresentam um estudo sobre a importância do uso do computador na análise dos fenômenos que acontecem no alimento. Através de uma simulação conseguem visualizar melhor a influência do coeficiente de transferência de calor na velocidade de congelamento como também o tipo de congelamento utilizado e o tamanho da amostra.

Entretanto, soluções aproximadas são de grande valor para fornecer estimativas e racionalizar a intuição. A solução clássica no assunto é a de Planck (1913, 1941) citado por Ramaswamy e Tung (1984). Ele simplificou a situação assumindo que toda a água se congela a uma só temperatura e que o alimento já estava a esta temperatura. Planck ignora o calor sensível do alimento e integra a equação diferencial obtida assumindo condições quase-estacionárias. Obteve a seguinte equação para o caso de uma pla-

ca plana :

$$z = (d \text{ ma } L) / (t_m - t_u) \times [e/2h + e/8kb]$$

V- 1

onde "z" é o tempo de congelamento, "e" é a espessura total do bloco, "d" é a densidade do alimento (kg/m), "tm" é a temperatura na qual ocorre o congelamento, "tu" é a temperatura do refrigerante, "kb" a condutividade térmica do produto congelado, "h" é o coeficiente de transferência de calor por convecção do fluido à superfície do alimento, "ma" é a fração de água e "L" o calor latente.

Na derivação, Planck ignora a variação de densidade com o congelamento e assume um valor constante para "kb". Planck também introduziu parâmetros que consideram outras formas geométricas. A equação de Planck tende a dar valores conservativos, pois ele assume que toda a água se congela. Na prática, entretanto, geralmente há uma compensação, pois o alimento não se encontra na temperatura de congelamento e há necessidade de sub-esfriamento do produto congelado.

Apesar de todas as simplificações, a equação de Planck têm sido muito usada para estimativas. Ela tem servido também de base para outros métodos de cálculo que tentam corrigi-la englobando sobretudo fatores para o tempo de pré-esfriamento e o de sub-congelamento. Entre estes, os trabalhos mais atuais são os de Cleland e Earle (1979) e de Mascheroni e Calvelo (1982).

O método de Calvelo está baseado em premissas muito simples e sua exatidão depende da precisão com que se definem as propriedades térmicas. Ele foi reformulado por Castaigne (1985)

e consiste em calcular independentemente, três contribuições ao tempo total de congelamento:

(a) Tempo de pré-resfriamento; tempo necessário para abaixar a temperatura, desde a temperatura inicial uniforme " t_a " até que a posição, $x/e = 0,5$ atinja " t_i ", a temperatura de início de congelamento.

(b) Tempo de congelamento; o tempo necessário para mudança de fase, que se assume que ocorra a " t_i ".

(c). Tempo de têmpera; tempo necessário para o sub-esfriamento, desde uma temperatura inicial considerada uniforme, " t_i ", até que o centro atinja a temperatura final " t_f ".

A primeira e última parte é calculada com os ábacos de Heisler para estado não estacionário (Kreith, 1973) enquanto que o tempo de congelamento propriamente dito usa diretamente a equação de Planck.

Especificamente para o congelamento de peixe em congeladores de placas, existe o nomograma de Watzinger reproduzido na Figura V-1. Ele é o resultado de pesquisas pioneiras neste campo, realizadas na Escola Superior Técnica da Noruega, em Trondheim (Planck 1963). É um método gráfico de cálculo de tempo de congelamento que necessita apenas valores das resistências de contato, espessura do pacote, temperatura de evaporação do refrigerante e temperatura inicial e final do produto. Ele foi construído baseando-se em ensaios experimentais com filé de diversas espécies de peixe e portanto para poder ser utilizado com segurança é necessário que o material tenha as características e composição típicas de um peixe comum.

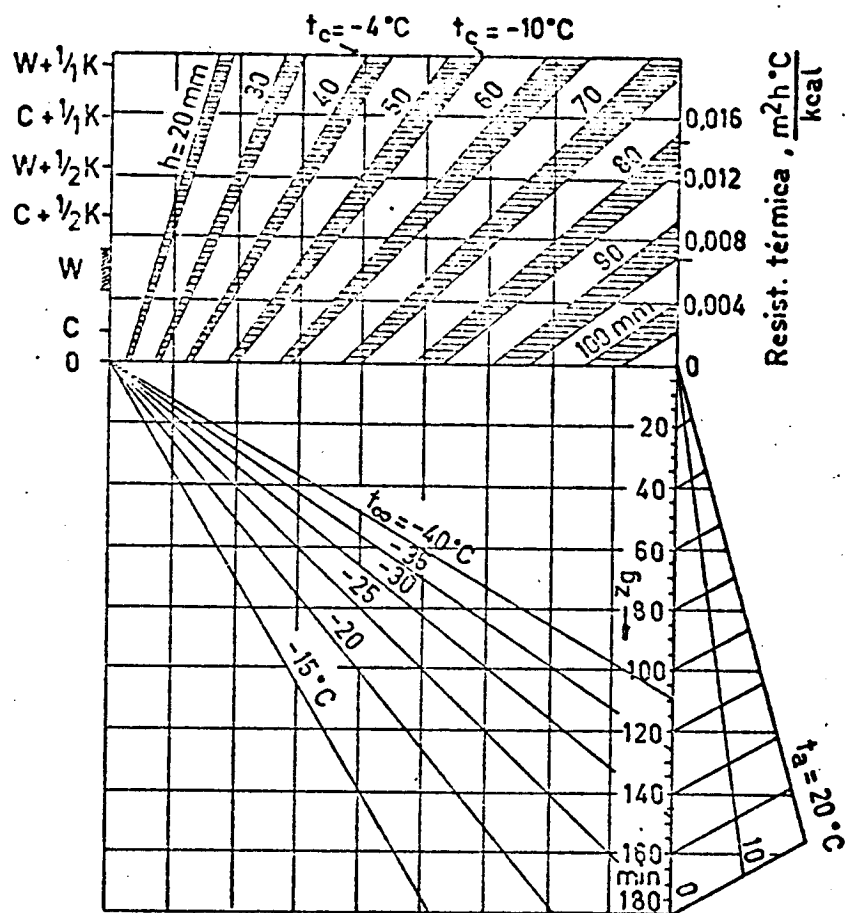


Figura V-I Nomograma de Watzinger para cálculo do tempo de congelamento de filé de peixe em congelador de placas (de Planck 1963).

Tipo de embalagem: "o", sem embalagem; "c", envolto em papel celofane; "w", envolto em papel encerado, "c+1/2k" envolto em celofane e papelão sem tampa; "c+1/1 k", envolto em celofane e papelão com tampa; "w+1/2k" envolto em papel encerado e papelão sem tampa; "w+1/1 k", envolto em papel encerado e papelão com tampa; ; "e", espessura em mm; "ta" temperatura inicial do pacote em °C; "1/h" resistência térmica superficial; "zg" tempo de congelamento total em minutos.

Tao (1967) desenvolveu vários gráficos para estimar o tempo de congelamento do centro de sólidos de geometria simples resolvendo numericamente a equação de condução de calor de Fourier, com transferência de calor convectivo em sua superfície. O modelo é mais realista do que o de Planck pois Tao trabalha com perfis de temperatura e portanto considera o calor sensível do produto congelado. Porém como no modelo de Planck estes gráficos estão baseados em um material mantido no ponto de congelamento e também não considera a possibilidade de sub-esfriamento.

A FAO (1984) apresenta um estudo minucioso sobre congeladores de placas apresentando tabelas de tempo de congelamento para diferentes produtos, espessuras e alimentação de refrigerante pela válvula de expansão. O trabalho serve de guia para uma estimativa de tempos de congelamento com resultados semelhantes aos do nomograma de Watzinger.

Tanaka e Nishimoto (1959, 1960, 1964) determinaram o tempo de congelamento para cavala (*Katsowonus pelanis*), e carne de baleia através de elaboradas fórmulas geométricas para corrigir a equação de Planck. No primeiro caso fazem um estudo comparativo entre diferentes métodos de congelamento para peixe inteiro sendo que o método de placas não foi considerado adequado pela irregularidade da forma do peixe. Melhores resultados foram conseguidos utilizando carne de baleia de forma retangular em um congelador de placas resfriado por salmoura.

V.4 Coeficientes de transferência de calor superficial.

O congelador de placas se caracteriza por altos coeficientes de transferência de calor. A resistência externa não é zero devido à presença de bolsas de ar que impedem o contato direto com a placa e a resistência térmica da própria placa, do refrigerante, além da possível embalagem.

Desta maneira o coeficiente "h" a ser usado no cálculo de um congelador de placas, na realidade é composto por uma série de resistências, e mais apropriadamente deveria ser chamado de coeficiente global de transferência de calor. Mais comum porém é chamá-lo de coeficiente de transferência de calor superficial. Ele é calculado pela seguinte fórmula (Kreith, 1973) :

$$h = 1 / [1/h_r + e/k_m + 1/h_{em} + 1/h_c]$$

V- 2

onde "h_r" é o coeficiente de convecção entre o refrigerante e o metal, "e/k_m" é a resistência de metal, "1/h_{em}" a resistência da embalagem, que por sua vez pode ser composta de vários materiais e "h_c" o coeficiente de contato.

Quando o coeficiente "h" for superior a 170 kcal/h m² °C, não há mais vantagem em aumentá-lo e as propriedades do produto passam a controlar o processo (Hsieh et al, 1977).

As pesquisas recentes com congeladores de placas têm-se preocupado em determinar os coeficientes de contato e o efeito de embalagens. Lorentzen (1966) sumariza suas conclusões a este respeito em uma figura, reproduzida na Figura V-2. Observe-se que, comparado ao congelador de ar insuflado, os coeficientes de

transferência de calor em um congelador de contato são extremamente altos.

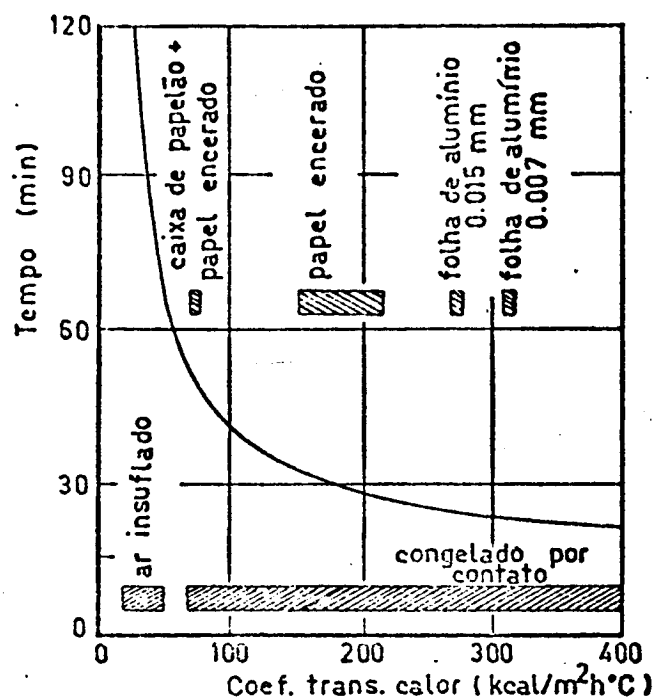


Figura V-2 Coeficientes de contato e o efeito do embalagem (de Lorentzen 1966).

ASHRAE (1977) sugere valores de coeficiente de transferência de calor superficial para congeladores de placas que variam de 30 a 100 kcal/h m² °C. Estes valores são ligeiramente inferiores aos de Lorentzen (1966) mas na prática industrial as embalagens podem ter uma resistência muito mais alta do que a calculada pela razão (espessura / condutividade térmica), devido ao contato imperfeito entre todas as superfícies além de bolhas de gás retidas sob a hidrofóbica superfície do plástico das em-

balagens. Creed e James (1985), em um exaustivo trabalho individualizaram as resistências específicas de cada tipo de embalagem e cada resistência entre embalagens, placas e alimentos.

Para congeladores de placas, Heldman e Steffe (1985) sugere um valor médio de desenho para o coeficiente de transferência da ordem de $60 \text{ kcal/hm}^2\text{°C}$.

V.5 Condutividade e difusividade térmica.

A 0 °C , a condutividade térmica da água é $0,475 \text{ kcal/h m °C}$ enquanto a do gelo é $1,90 \text{ kcal/h m °C}$. Isto é, cerca de quatro vezes maior. A variação da difusividade térmica é ainda mais importante : água é $0,000472 \text{ m}^2/\text{h}$ e o gelo, $0,0042 \text{ m}^2/\text{h}$.

Esta variação brusca das propriedades térmicas que vai ocorrer durante o congelamento deve ser devidamente considerada, sobretudo porque, ao contrário do calor específico, a condutividade não é aditiva e deve ser composta de acordo com a disposição espacial dos componentes.

Neste sentido, Lentz (1961) estuda a condutividade térmica no salmão congelado e reporta que a condução é 15 a 30% maior quando o fluxo de calor é paralelo às fibras de que perpendicular a elas. Stelli e Lupin (1975) citados por Davidovich et al (1978) utilizaram a equação de Charm (1963) para determinar a condutividade térmica com fluxo de calor perpendicular às fibras, Davidovich et al (1978) compararam experimentalmente a condutividade térmica em fluxo misto e perpendicular para filé e carne desintegrado de merluza (*Merluccius hubbsi*) na faixa de

-20 a 30°C; seus dados estão reproduzidos na Figura V-3.

Uma correlação linear entre a condutividade e umidade do produto para temperaturas acima de 0°C foi reportada por Chato (1966) citado por Annamma e Rao (1974):

$$k = 0,4817 + 4,897 m_a \quad (\text{cal/h cm } ^\circ\text{C})$$

V- 3

Esta equação foi aplicada por Annamma e Rao (1974) que concluíram que a equação era válida somente para peixes de umidade superior de 55% .

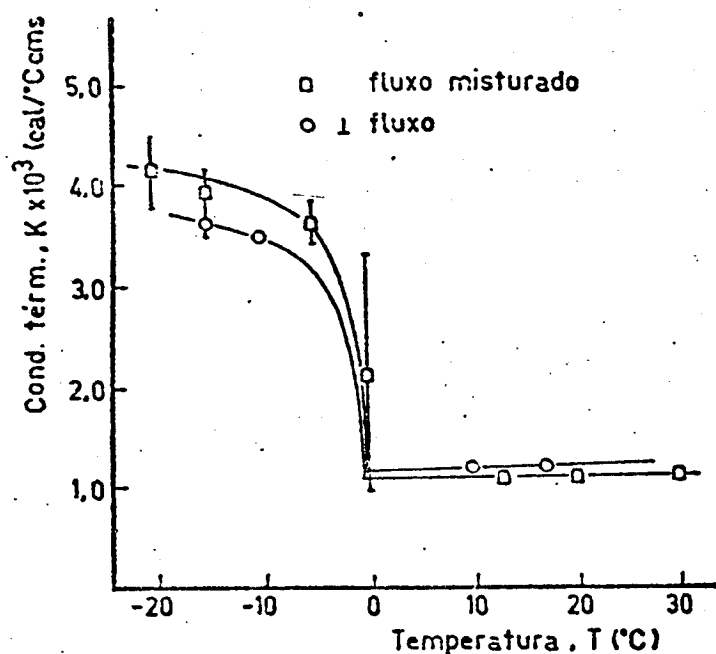


Figura V-3 Condutividade térmica para filé de merluza (de Davidovich et al 1978).

Esta equação foi aplicada por Annamma e Rao (1974) que concluíram que a equação era válida solamente para peixes de umidade superior de 55%.

Além da dependência de temperatura, a condutividade térmica varia com tipo de espécie e densidade inicial do produto conforme indicam Sweat (1985) para frutas, carne de frango e peixe, Annamma e Rao (1974) para peixe cru e seco e Kumbhar et al (1981) para várias espécies de peixe na faixa de -20 a 40°C.

Vários estudos foram feitos visando prever a condutividade a partir dos componentes do peixe. A equação de Maxwell-Eucken considera o gelo uma fase dispersa uniformemente na matriz sólida, e Lentz (1961) obtem ótima concordância com valores experimentais usando a fórmula correspondente :

$$k = k_c [1 - (1 - a k_d/k_c)p] / [1 + (a - p)] \quad V-4$$

onde "k", "k_c", "k_d" são a condutividade térmica da mistura, da fase contínua e da fase dispersa respectivamente, e

$$a = 3 k_c / (2k_c + k_d) \quad e \quad p = v_d / (v_c + v_d)$$

onde "v_d" e "v_c" são os volumes da fase dispersa e fase contínua.

Schwartzberg (1977), estendendo sua teoria já apresentada no Capítulo III.3, deduz uma equação para condutividade térmica para sistemas de duas fases que é bastante simples, baseada na seguinte relação básica:

$$k = F k_a + (1 - F) k_b$$

onde "F" é a fração de volume ocupada pela fase com condutividade de "ka". Uma analogia é aplicada por Schwartzberg e se deduz :

$$k = k_f + (k_o - k_f) [(m_a - b m_s)/(m_{ao} - b m_s)]$$

onde "kf" é a condutividade térmica em estado totalmente congelado e "ko" é no estado totalmente descongelado. Assim, pela equação III-7: Tem-se

$$k = k_f + (k_o - K_f) [(T_o - T_i)/(T_o - T)]$$

V- 5

Schwartzberg (1981) modificou esta equação para ajustar melhor os valores de condutividade térmica a baixas temperaturas. A equação V-5, entretanto, mostra suficiente concordância com valores experimentais.

Uma propriedade intimamente relacionada com a condutividade é a difusividade térmica, Singh (1982) indica que além do conteúdo de água, temperatura e composição ela é função da porosidade do produto. Em muitos alimentos não homogêneos, a difusividade térmica pode variar de um lugar a outro.

Martens (1980) citado por Singh (1982) pesquisou a influência da água, gordura, proteína e carboidratos na difusividade térmica e uma análise estatística indicou que a temperatura e o conteúdo de água são fatores que mais afetam a difusividade térmica, enquanto que variações na fração de sólidos, de gordu-

ra, proteína e carboidratos têm pequena influência na difusividade térmica.

Annamma e Rao (1974) estudaram a difusividade térmica do peixe cru e seco usando o método calorimétrico. Encontraram que a difusividade térmica diminui quando diminui a umidade do produto. Baltar e Lupin (1972) citados por Yennes et al (1978) indicam que os valores médios do coeficiente de difusividade térmica obtidos na fase de aquecimento e resfriamento diferem em apenas 0,5% dando entender que o cozimento tem pouca influência neste parâmetro.

A densidade também foi estudada sob sua influência na taxa de congelamento. Long (1955) estuda a variação de densidade com respeito à temperatura no músculo do bacalhau, notando um ligeiro incremento na densidade com a diminuição da temperatura abaixo do ponto de congelamento. Annamma e Rao (1974) encontraram uma correlação linear entre a condutividade térmica e a densidade inicial do peixe com diferentes conteúdos de umidade, e observaram um aumento da condutividade ao aumentar a densidade inicial.

VI. CONGELAMENTO DE PEIXE : DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.

VI.1 Descrição de equipamento e técnica de operação.

Um sistema de refrigeração de bancada (Refrigeration Bench TD-30 Tecquipment Limited) modificado pelo laboratório de Refrigeração do Dpto. de Engenharia de Alimentos da Unicamp, que usa R-12 como refrigerante principal, foi utilizado na maioria dos ensaios de congelamento. É um sistema centralizado, de um estágio e que distribui o refrigerante para dois evaporadores que podem trabalhar em paralelo : (a) No resfriamento de etileno glicol (refrigerante secundário) numa unidade permanente acoplada à bancada. (b) A uma linha (alta e baixa pressão), acondicionada para ser acoplada a unidades móveis, entre elas um congelador de placas. O compressor é do tipo aberto acionado por um motor (Brook motor de 3kw), um condensador (Stal) resfriado com água e duas válvulas de expansão termostática tanto para o resfriador como no congelador de placas. A válvula de expansão termostática do congelador de placas têm uma capacidade nominal máxima de 1000 kcal/h. O sistema possui um painel com indicação de pressão, temperatura, vazão e consumo de energia elétrica que permitem bom controle do mesmo. Em alguns casos usou-se um esfriador de água antes do condensador para melhorar o rendimento do sistema.

O congelador de placas indicado na Figura VI-1, têm as seguintes características : (a) Duas bases de madeira quadrada de 45,5 cm de lado isoladas com isopor até uma altura de 7,5 cm. (b) Na parte central, cada uma das bases era rebaixada e conti-

nha a placa de alumínio de 30,5 x 30,5 x 0,5 cm., cujo interior têm uma chicana em ziguezague de 6 passos (superfície primária) com aletas de alumínio para aumentar sua eficiência (superfície secundária). As duas faces justapostas formavam uma câmara de congelamento que permitia trabalhar com material de 19 mm a 38 mm de espessura. Para blocos maiores de 20 mm fixava-se uma moldura de isolante entre as bases de madeira. Quatro parafusos com roscas de ajuste dotados de mola fixavam as duas bases e permitiam certo controle de assentamento, e compressão do material. A temperatura era registrada em um indicador de temperatura e os termopares eram previamente calibrados usando a referência do ponto de congelamento da água.

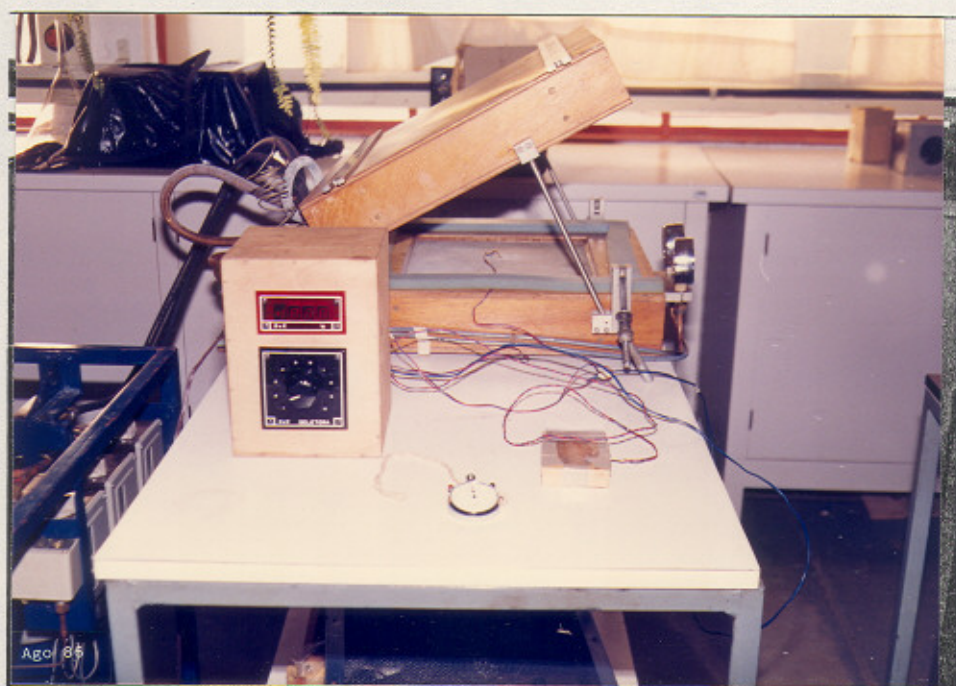


Figura VI-1 Congelador de Placas.

As placas tinham um termopar cobre-constantan colocado em suas superfícies externas. A temperatura nas placas era regulada com uma válvula reguladora de pressão instalada na linha de sucção logo após o congelador de placas. O sistema entretanto, era de difícil ajuste e fixação prévia e a temperatura obtida dependia de vários fatores, mas principalmente da carga de refrigerante. A mínima temperatura obtida nas placas foi -30°C e que corresponde aproximadamente à temperatura de evaporação do refrigerante na placa (registrada no manômetro de baixa pressão do congelador). Na maioria das vezes a temperatura obtida ficava entre -15 e -25°C e se mantinha razoavelmente uniforme durante o período de ensaio.

Por problemas de vazamento, o sistema de refrigeração era periodicamente carregado com refrigerante e assim mantinha as mesmas condições de trabalho.

Foram realizados testes preliminares com diferentes formas de filé, procurando a melhor maneira de contato entre a placa e o filé. Definuiu-se por usar moldes de madeira com duas espessuras : 20 e 25 mm (ver Figura VI-2). Os moldes eram vazados em uma forma aproximadamente elipsoidal, dimensões extremas de 80 x 110 mm para o de 20 mm de espessura e 105 x 115 mm para o de 25 mm de espessura. O lado maior dos moldes, exatamente no centro, era perfurado para receber o termopar. Os filés eram acondicionados ordenadamente dentro dos moldes para formar um bloco alguns milímetros mais espesso do que a altura do molde. Em seguida se pressionava o material com uma placa de vidro e se assegurava um perfeito ajuste da carga ao molde e se enfiava o

termopar, cuidando para manter o bulbo no centro do produto. O molde com a amostra era mantido na geladeira até atingir a temperatura uniforme (aproximadamente 8°C) e era então colocado no congelador de placas e os parafusos ajustados.

Em alguns casos, se confirmou a posição do termopar inserido no filé, seccionando-se cuidadosamente o produto congelado e medindo as distâncias.

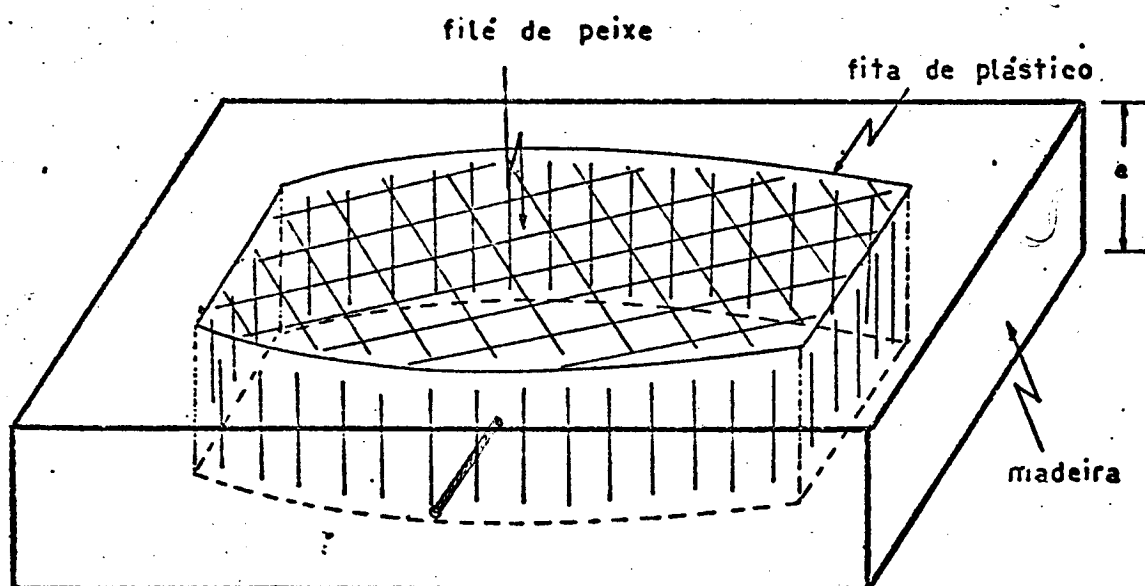


Figura VI-2 Moldes de Madeira usados no congelamento.

Trabalhos preliminares demonstraram uma variação de temperatura e taxa de congelamento segundo a posição do molde no congelador. No início se utilizaram simultaneamente três amostras (filé cru, seco e cozido), mas os resultados entretanto não foram satisfatórios e se concluiu que a placa não mantinha um

comportamento uniforme em toda sua extensão, e que o molde que estava em contato com o R-12 logo que este entrava nas placas era favorecido. Decidiu-se portanto fazer ensaios individuais e em sequência apesar do risco de se não garantir a mesma temperatura da placa para cada conjunto de experimentos. Assim, uma vez tendo-se certificado do bom comportamento do sistema, os seis ensaios (filé cru, seco e cozido com duas espessuras diferentes) eram realizadas um após o outro.

Os controles do congelador foram revisados e calibrados previamente aos trabalhos. Foi feita uma limpeza na válvula termostática e chicanas da placa, se calibrou os manômetros de alta e baixa pressão e se regulou a válvula de redução de pressão à temperatura desejada na placa. A recarga de refrigerante era efetuada quando o manômetro da bancada ou do congelador indicava queda de pressão ou a temperatura subia acima do valor pré-estabelecido (pressão 0 lb/pol², T ev. = -30°C).

Outro cuidado observado era evitar excessos de umidade na superfície da placa que era limpa após cada corrida.

O sistema era ligado com uma hora de antecipação ao trabalho para atingir um regime permanente. O tempo de congelamento tinha uma duração média de 30 minutos e se tinha muito cuidado em manter constante a temperatura das placas. As vezes para conseguir isto, era necessário mudar a posição das placas de horizontal a vertical ou então acionar e controlar o resfriamento do outro evaporador do conjunto (etileno glicol aquecido por uma resistência elétrica).

Os produtos usados em congeladores de placas geralmente

são embalados. No presente trabalho investigou-se a influência de três embalagens:

As embalagens utilizadas foram uma folha de alumínio (0,2 mm), que servia de base na superfície superior e inferior do filé para o contato com as placas. Como o coeficiente de transferência de calor do alumínio era muito alto sua eficiência era muito boa. Além das folhas de alumínio utilizou-se o filme de PVC "Magipack" que é utilizado domesticamente para embalar produtos para resfriar ou congelar. A embalagem completa foi obtida de um produto comercial, isto é, se compro um filé congelado e se usou a embalagem que consistia de um filme de polietileno cobrindo o filé e uma caixa de papelão encerado.

VI.2 Resultados de ensaios de congelamento.

Os ensaios não tiveram a abrangência inicialmente programada devido a limitações de capacidade do equipamento. O maior problema era a temperatura de refrigerante que, em instalações industriais é inferior a -30°C . O ideal seria programar ensaios a três temperaturas distintas (-20 , -30 , e -40°C). No presente caso, ao serem iniciadas as tomadas definitivas de dados, a temperatura da placa não atingia -25°C com regularidade e os ensaios ficaram a uma só temperatura do refrigerante.

A espessura do bloco a ser congelado também ficou limitada a 2 valores (20 e 25 mm), pois, o aumento da mesma implicaria na necessidade de se aumentar proporcionalmente a área de troca de calor, afim de garantir a condição de placa plana unidimensional. Testes preliminares indicaram que as limitações de carga

térmica de refrigerante poderiam influir negativamente nos resultados.

Após ter adquirido segurança no funcionamento do sistema de congelamento usando moldes da madeira, foram realizados mais de 25 ensaios, a maioria deles apenas usando a folha de alumínio como cobertura. Poucos resultados entretanto ofereceram confiança, por uma série de fatores constatados apenas durante ou após do experimento. Entre estes, cita-se : (a) A falta de contato perfeito e completo com a superfície de congelamento sobretudo nas bordas. (b) Derrame do material provocado por um excesso de filé ultrapassando os bordas da cavidade do molde. (c) Variação não controlável da temperatura do refrigerante durante o ensaio. (d) Congelamento assimétrico, a temperatura das duas placas era diferente. (e) Uso de filé de peixe pouco representativo quanto a unidade.

As 18 curvas selecionadas, a seguir apresentadas e analisadas correspondem a ensaios comprovadamente representativos. Na maioria dos casos as experiências foram repetidas (após descongelamento) obtendo-se o mesmo resultado. Em outras situações, experiências sob condições similares exibiram a mesma tendência. Preferiu-se apresentar curvas típicas e não a média de resultados de experiências sob idênticas condições, para não correr o risco de dispensar detalhes que se nivelam com uma média e também porque nunca foi possível repetir ensaios exatamente em todos os detalhes.

Como em toda pesquisa em alimento, a uniformidade de matéria prima é o fator de mais difícil controle. Esta é a princi-

pal razão desta análise se limitar apenas as 18 curvas pois todas foram realizadas com o mesmo lote de peixe. O peixe foi adquirido no dia 26 de Abril, cozido, desidratado e analisado no mesmo dia. Os ensaios com o filme de PVC foram feitos 2 dias apos, com alumínio 5 dias apos e os ensaios com embalagem completa 6 dias apos; na realidade as amostras utilizadas nos ensaios eram as mesmas e entre os ensaios estas eram conservadas em um congelador. Logo após o primeiro ensaio constatou-se que as amostras apresentaram contrações de volume tendo-se agregando mais produto para evitar a falta de contato entra a placa e a amostra.

As Tabelas VI-1, VI-2, e VI-3 apresentam uma visão geral dos parâmetros de cada ensaio. Os resultados foram agrupados em três blocos, que correspondem aos três tipos de embalagem usados e representam ensaios realizados em um mesmo dia, e portanto com condições mais uniformes de temperatura de placa.

As Figuras VI-3a, VI-3b, VI-4a, VI-4b, VI-5a e VI-5b, apresentam as curvas de congelamento obtidas para o material sem embalagem (apenas a folha de alumínio), embalado em um filme de PVC mais a folha de alumínio e por último com o papelão encerado mais polietileno e mais a folha de alumínio. Os valores experimentais levantados estão no Apêndice B.

VI.3 Análise dos ensaios de congelamento.

A temperatura da placa em cada ensaio é dada pela coluna "T da placa" nas Tabelas VI-1, VI-2, VI-3; e se constata que se obteve uma boa uniformidade entre as temperaturas da chapa supe-

Tabela VI-1.

Parâmetros de cinética de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido em embalagem de alumínio.

Filé	"e"	"ta"	"tf"	"tpa"	"tpb"	"wp"	"d."
	mm	°C	°C	°C	°C	g	g/cm ³
Cru	20,0	7,4	-20,2	-21,4	-21,5	73,41	1,154
	25,0	6,4	-19,7	-22,0	-21,8	84,69	1,082
Seco	20,0	7,3	-20,2	-21,5	-22,0	74,39	1,170
	25,0	6,4	-20,4	-21,7	-21,5	86,50	1,105
Cozi.	20,0	6,7	-18,9	-21,5	-21,8	74,92	1,180
	25,0	6,6	-20,5	-22,1	-22,0	89,19	1,140

"e" = Espessura do filé.

"ta" = Temperatura inicial do filé.

"tf" = Temperatura final do filé.

"tpa" = Temperatura da placa de acima.

"tpb" = Temperatura da placa de abaixo.

"wp" = Peso do filé de peixe.

"d" = Densidade inicial do filé.

Tabela VI-2

Parâmetros de cinética de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido em embalagem de alumínio mais PVC.

Filé	"e"	"ta"	"tf"	"tpa"	"tpb"	"wp"	"d"
	mm	°C	°C	°C	°C	g /	g/cm ³
Cru	20,0	2,6	-15,5	-16,7	-16,6	69,58	1,094
	25,0	5,2	-13,1	-16,9	-16,8	81,95	1,047
Seco	20,0	4,6	-16,1	-16,8	-16,6	75,59	1,180
	25,0	3,6	-17,4	-17,3	-17,0	85,58	1,094
Cozi.	20,0	4,6	-16,4	-16,7	-16,6	77,16	1,213
	25,0	5,7	-16,2	-17,3	-17,0	88,91	1,136

"e" = Espessura do filé.

"ta" = Temperatura inicial do filé.

"tf" = Temperatura final do filé.

"tpa" = temperatura da placa de acima.

"tpb" = Temperatura da placa de abaixo.

"wp" = Peso do filé de peixe.

"d" = Densidade inicial do filé.

Tabela VI-3

Parâmetro da cinética de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido em embalagem de alumínio mais polietileno e papelão.

Filé	"e"	"ta"	"tf"	"tpa"	"tpb"	"wp"	"d."
	mm	°C	°C	°C	°C	g	g/cm ³
Cru	20,0	6,6	-19,7	-22,4	-22,3	73,41	1,154
	25,0	6,9	-16,1	-22,1	-22,1	84,69	1,082
Seco	20,0	6,8	-19,2	-22,1	-22,0	74,39	1,169
	25,0	6,8	-18,4	-22,1	-22,0	86,50	1,105
Cozi.	20,0	6,7	-16,3	-22,0	-21,9	74,92	1,178
	25,0	6,4	-19,6	-22,4	-22,0	89,19	1,140

"e" = Espessura do filé.

"ta" = Temperatura inicial do filé.

"tf" = Temperatura final do filé.

"tpa" = Temperatura da placa de acima.

"tpb" = Temperatura da placa de abaixo.

"wp" = Peso do filé de peixe.

"d" = Densidade inicial do filé.

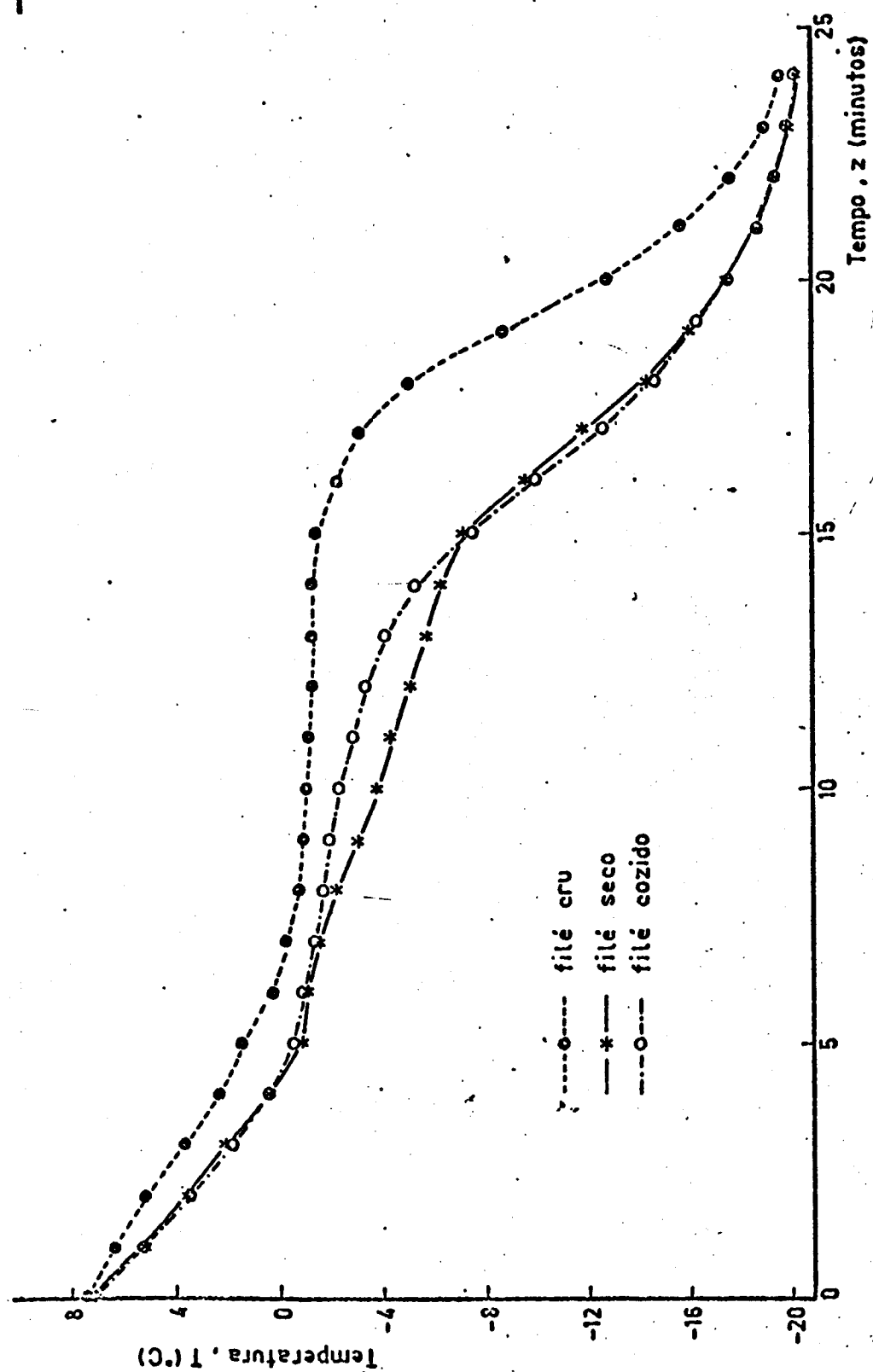


Figura VI 3a Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio em moldura de 20 mm de espessura.

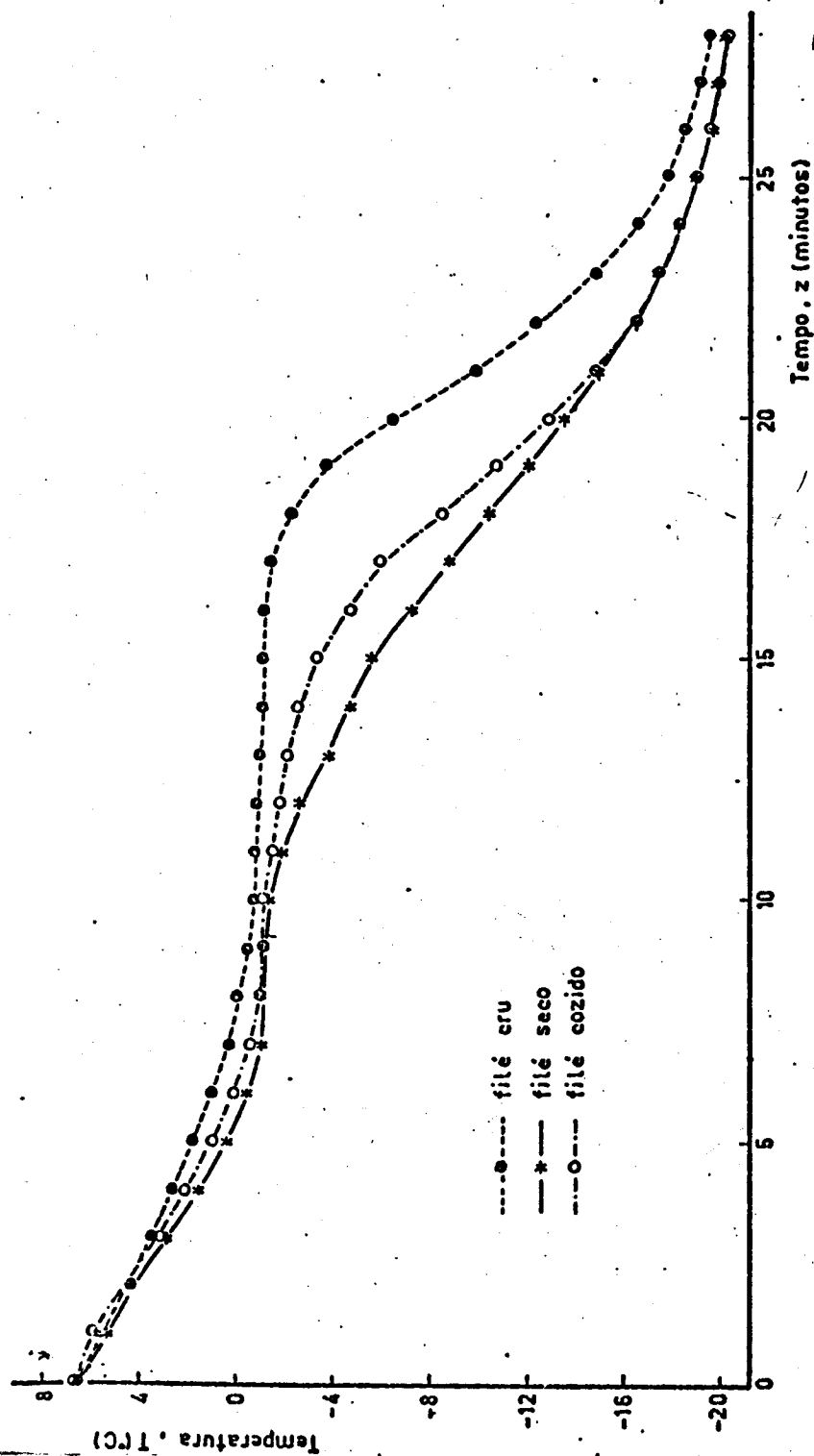


Figura VI-3b Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio em moldura de (20 mm de espessura).

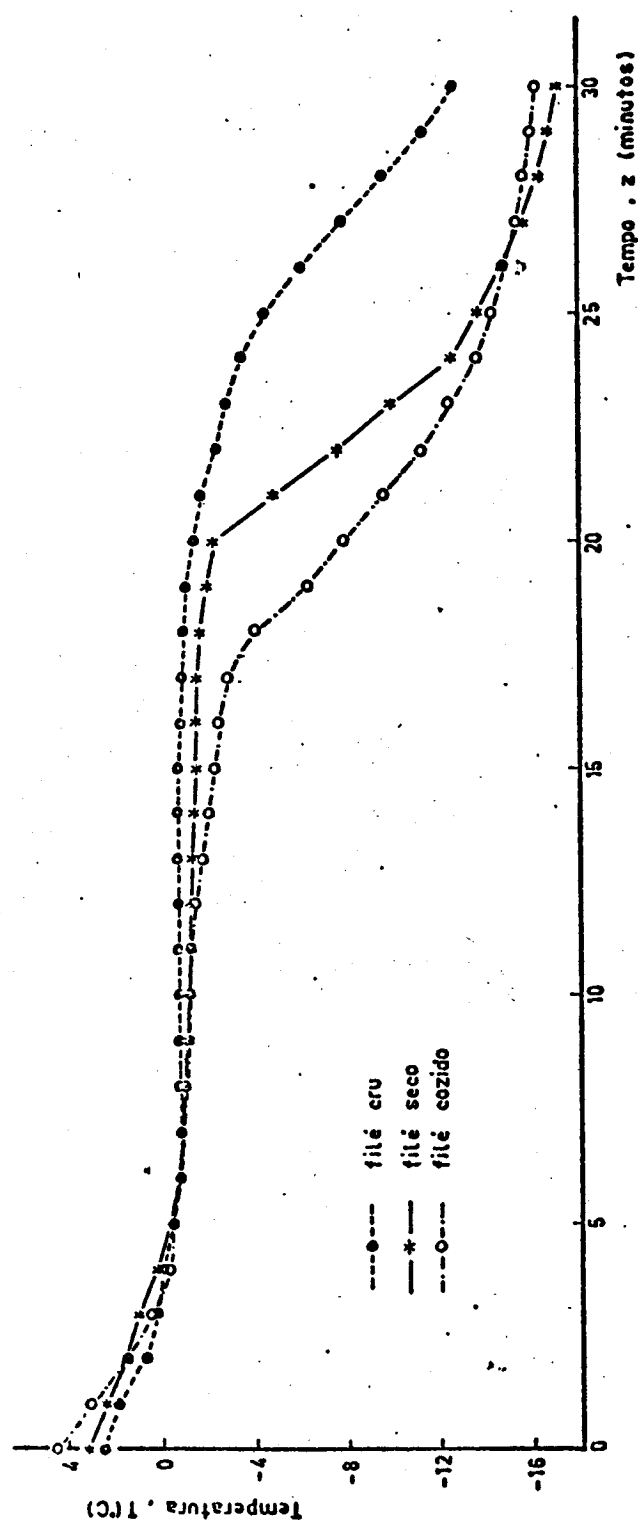


Figura VI 4a Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido em embalagem de alumínio mais PVC em moldura de 20 mm de espessura.

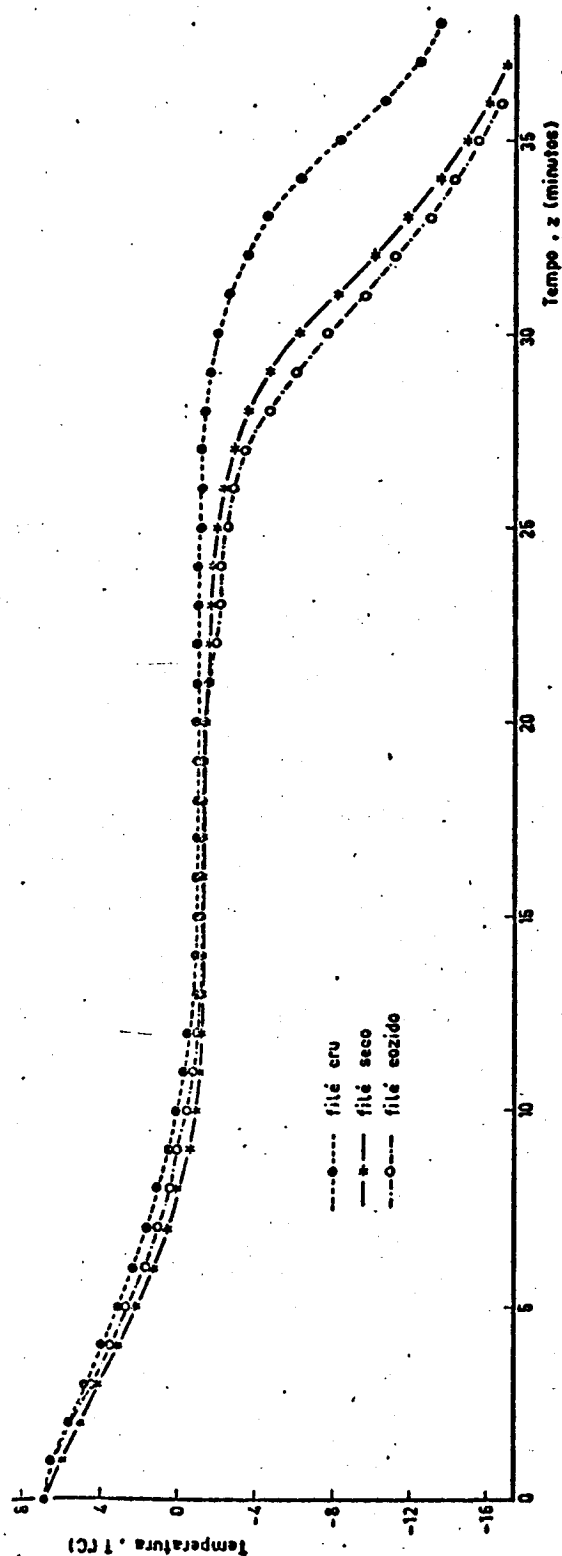


Figura VI 4b Cinética de congelamento em filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio mais PVC em moldura de 25 mm de espessura.

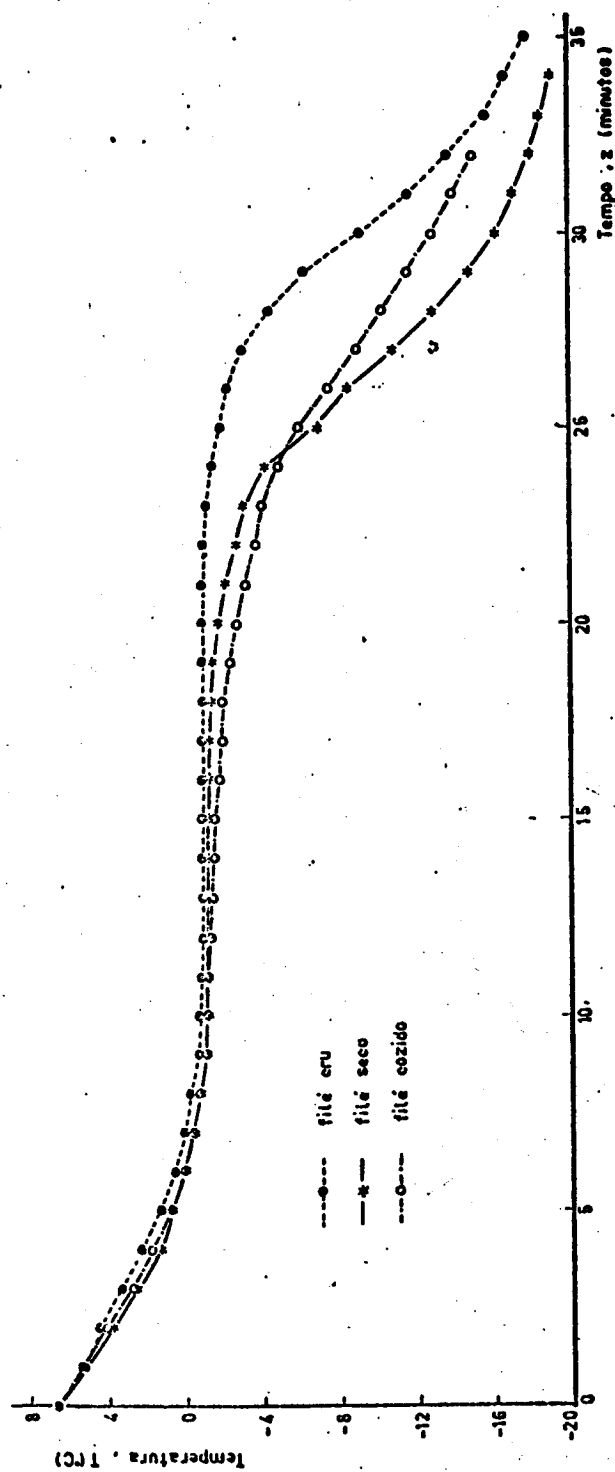


Figura VI.5a Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio mais polietileno e papelão em moldura de 20 mm de espessura.

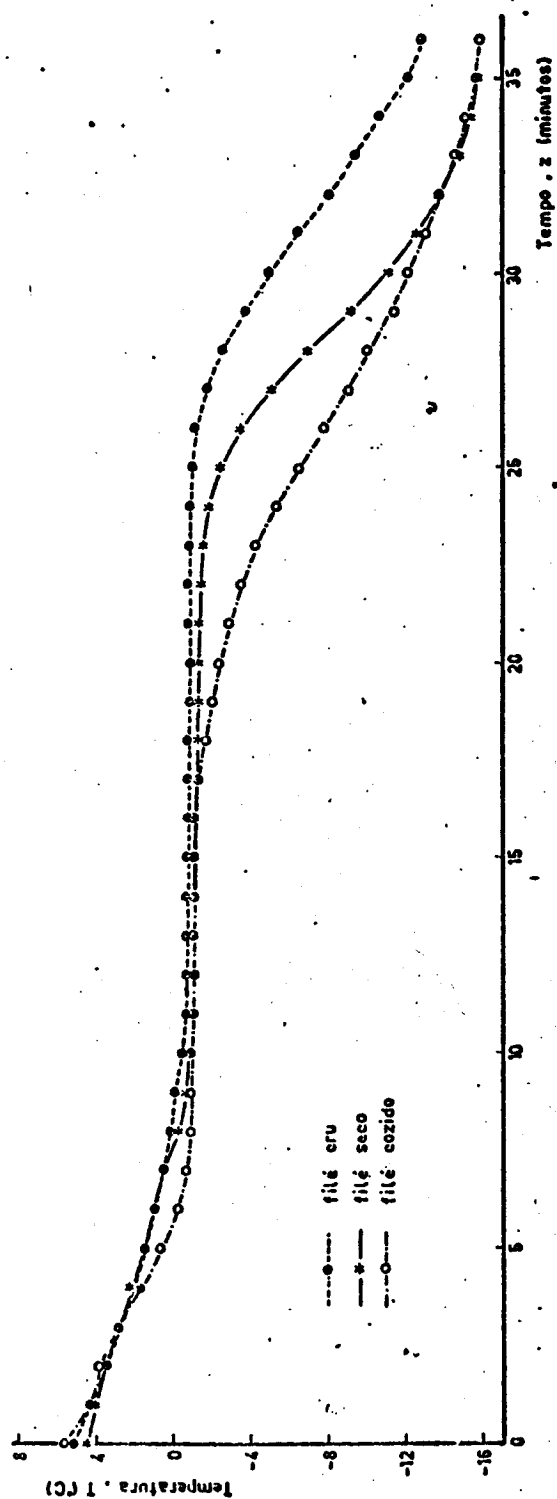


Figura VI5b Cinética de congelamento de filé cru, seco e cozido com embalagem de alumínio mais polietileno e papelão em moldura de 25 mm de espessura.

rior e inferior. Infelizmente não foi possível uniformizar esta temperatura em todos os ensaios, e se observa que na Tabela VI-2 apresenta uma temperatura em torno de -17°C sensivelmente superior aos outros dois ensaios.

A temperatura média das placas em cada experimento foi calculada como a soma de todas as temperaturas durante o processo de congelamento, dividido pelo o número de temperaturas medidas.

Observa-se que o produto na cavidade menor (blocos de 20 mm de espessura) sempre apresentam uma maior densidade. Isto provavelmente é apenas uma consequência de um melhor manejo e acomodação do material na menor cavidade. Observa-se também que os valores de densidade das Tabelas VI-1 e VI-3, são diferentes da Tabela VI-2. Isto é consequência do acréscimo de material, já descrito em VI-1.

Como era de se esperar, a saída de água e a consequente contração de material fez com que o peixe seco e o peixe cozido tenham uma densidade ligeiramente maior (cerca de 2%) do que o peixe cru. No caso do peixe embalado com papel alumínio (Tabela VI-1) e o de embalagem completa (Tabela VI-3). As densidades medidas nos ensaios da Tabela VI-2 mostram maior oscilação, observando-se um aumento de 5 a 10% de peixe processado em relação ao peixe cru.

O peixe cozido apresenta uma densidade ligeiramente maior do que o seco, em parte pelo seu menor conteúdo de umidade e também porque aparentemente ele resiste menos a contração ou compressão e se acomoda melhor. A variação de densidade encon-

tradas para o mesmo material, apesar do cuidado que se teve para minimizar influências de compressão e empacotamento, deve servir de alerta quando se analisa dados de congeladores de placas, pois ela influi diretamente no tempo de congelamento.

A diminuição da densidade durante o congelamento era constatada por uma expansão do material mais ela era tão pequena que não podia ser medida com precisão. Em um ensaio a expansão foi suficiente para romper a moldura de madeira.

VI.3.1 Efeito de pré-processamento.

Uma visão geral inicial deixa evidente que o peixe cru congela mais lentamente do que os outros dois tipos de peixe. Isto sem dúvida é consequência da maior carga de congelamento necessária, conforme ficou claro nos ensaios calorimétricos (Capítulo IV). Interessante observar entretanto, que devido ao maior conteúdo de água, a condutividade térmica do peixe cru deve ser maior que a dos peixes seco e cozido. A densidade por sua vez é menor no peixe cru. Estes fatores atuam no sentido de encurtar o tempo de congelamento, mas no presente caso, este efeito foi anulado e invertido pela maior influência da entalpia.

O comportamento relativo entre o peixe seco e cozido é de difícil definição. Analisando todos os resultados obtidos e não publicados constatou-se uma tendência para formas do tipo das Figuras VI-4a e VI-4b, onde o peixe cozido congela mais rapidamente do que o seco. Em vários ensaios considerados confiáveis por outro lado, observou-se resultados como das Figuras VI-3a e VI-3b, isto é as duas curvas não se distinguem ou o peixe seco

congelava antes do peixe cozido.

Conforme os dados calorimétricos analisados no Capítulo IV em termos de variação de entalpia não deveria haver distinção entre o congelamento dos dois peixes, caso eles tivessem a mesma umidade. No presente trabalho o peixe cozido tem 74,2% de umidade e o seco 74,8%. Em princípio esta pequena diferença poderia explicar o maior tempo de congelamento observado na Figura VI-3a e VI-3b, mas o mesmo peixe foi usado nos outros ensaios (Figuras VI-4a, VI-4b, VI-5a, VI-5b). Além disso é preciso acrescentar que outros ensaios usando peixe cozido e seco com exatamente o mesmo teor de umidade exibiram o mesmo comportamento que o das curvas das Figuras VI-3a e VI-3b.

Tudo indica portanto, que outros fatores que não foram bem controlados ou definidos influenciam aleatoriamente no processo. Entre estes fatores, salientam-se a densidade, a condutividade térmica, a variação no coeficiente de contato e outros erros experimentais.

Os valores de densidade encontrados não se correlacionam com efeitos encontrados porque eles consistentemente são maiores para o peixe cozido, em todos os ensaios.

A condutividade térmica do peixe cozido é um parâmetro que sem dúvida merece maiores estudos futuros. Tudo indica que ele deve ser maior no peixe cozido em relação ao seco, pois o cozimento desestabiliza a estrutura morfológica e além disso o peixe cozido tem maior densidade, fator de aumento de condutividade (Annamma e Rao 1974). Da mesma maneira que a densidade, a condutividade térmica, embora não bem definida não explicaria o

comportamento observado.

Variações no coeficiente de contato, resultante de falhas na acomodação do material contra a superfície têm um efeito surpreendente sobre o coeficiente efetivo de transferência de calor (Kreith 1976). Uma folha de alumínio de 0,2 mm corresponde a uma resistência térmica de condução 400 vezes menor do que a resistência de um filme de ar de 10 μ m de espessura.

Na prática, o filme de ar não é contínuo, mas sem dúvida poderão existir bolsões com uma espessura maior do que 100 μ m. Apesar de todos os cuidados preliminares que foram tomados usando a lâmina de vidro, a situação real no congelador era ignorada e é bem provável que variação na influência de contato seja a principal responsável pela não consistência da ordem de congelamento do peixe cozido e seco.

Devido a grande sensibilidade do sistema às condições experimentais, é perfeitamente admissível que os resultados sejam influenciados por variações das mesmas. A própria matéria prima, apesar dos cuidados, pode ter sofrido variações durante os dias de ensaio.

Quase todas as curvas são coerentes em relação a ordem do congelamento. Isto é, a chamada "temperatura de parada térmica" acompanha os valores encontrados nas pesquisas com o ponto de congelamento do Capítulo III. Não existe uma plataforma perfeitamente definida, como às vezes é esquematizado o processo de congelamento, mas sim uma inflexão seguida de um lento afastamento da horizontal. Isto corresponde à teoria e a resultados numéricos e indica portanto que o sistema utilizado de conversão

de dados de temperatura é confiável. Não há garantia, entretanto que o termo- par tenha sido colocado exatamente no ponto central e um afastamento de 0,5 mm, aceitável dentro da precisão com que foi medido, produz efeitos contundentes na variação da temperatura tendendo a diminuir a "plataforma de congelamento" (Joshi e Tao 1974).

VI.3.2 Efeito da variação de espessura.

Em termos qualitativos, a variação observada nos tempos de congelamento dos blocos de 2,0 cm e de 2,5 cm é a esperada pois é nítido o aumento deste tempo no congelamento de blocos maiores.

De acordo com a equação de Planck (Equação V-1), o aumento de tempo de congelamento para sistemas controlados pela resistência interna é proporcional ao quadrado de espessura. A medida que a resistência externa fica importante, a influência da variação de espessura diminui. Se ela for completamente controlada pela resistência na superfície, o tempo é linear com a espessura. O mesmo acontece com o período de pré-esfriamento.

Na presente pesquisa, a espessura foi aumentada em 25% e o tempo de congelamento portanto, deveria aumentar de 25 a 56%. Uma comparação simples das curvas indica que isto não aconteceu. Utilizando como critério o tempo necessário para o centro atingir uma diferença de temperatura de 50C em relação às placas constata-se que quando apenas se utilizou a folha de alumínio houve um acréscimo de 10 a 15%, no tempo. Já com os demais embalagens o aumento foi de 20 a 30%. Isto contradiz a equação de

Planck, pois com o aumento da resistência externa observa-se maior influência de acréscimo na espessura. Não foi encontrada explicação plausível para esta tendência.

O efeito do aumento de espessura foi sem dúvida suavizado pela diminuição de densidade, pois esta era em média 5 a 6% menor nos blocos de 25 mm de espessura. Além disso é possível que o efeito da temperatura nas propriedades faça com que a influência da espessura seja diferente da simples relação da Planck.

VI.3.3 Efeito de embalagem.

É difícil prever quantitativamente o efeito crescente das resistências das embalagens no sistema de refrigeração, pois se desconhece a resistência de contato, que, conforme discussão prévia aparenta ter muita influência. Usando os valores típicos de "h" de contato conforme indicado na Seção VI-3, tem-se que em termos de coeficiente de superfície o uso de filme de PVC diminui o "h" em 25 % e o filme mais o papelão diminui "h" em 60% em relação ao uso da simples folha de alumínio.

Voltando à equação de Planck, conclui-se que o efeito final de variação de "h" no tempo de congelamento vai depender novamente da influência relativa das resistências internas representadas pelo termo $(1/8k)$ e das resistências externas $(1/2h)$.

Usando um valor de "k" de ordem de 12,6 kcal/hm°C que representa a condutividade do filé a -10°C, (Figura V-2) tem-se que o termo $[1/2 + 1/8k]$ e portanto o tempo de congelamento deve ser cerca de 7% maior com o filme de PVC, e 30% maior com o embalagem completa em relação a simples folha de alumínio.

Comparando as mesmas condições de temperatura usadas na Seccão anterior, constata-se que as tendências previstas estão qualitativamente corretas mais que o acréscimo de tempo é muito maior do que os previstos pelos porcentagens acima. Isto se deve provavelmente às diferentes densidades, temperatura iniciais, ao valor de "k", que provavelmente é mais alto pois o calor deve passar pela camada de peixe encostada na placa e que portanto estará a uma temperatura próxima desta.

VI.4 Estimativa do tempo de congelamento.

A única maneira de conseguir simular as curvas Temperatura x Tempo obtidas é fazendo uso de métodos numéricos. Obtendo-se um ajuste aos valores experimentais confirma-se alguns parâmetros, (como o "h" e o "k") e então pode-se extrapolar para outras situações e desta maneira obter um quadro completo da influência do cozimento no tempo de congelamento.

Um estudo geral desta ordem seria muito extenso e foge um pouco do objetivo deste trabalho. Além disso, a análise dos resultados mostrou que o sistema de congelamento é extremamente sensível à variação no contato entre as placas e o produto e a precisão obtida com o método numérico não teria significância frente a algumas discrepâncias observadas.

Por outro lado, o conteúdo de umidade e consequentemente o teor de gelo formado confirmou ser um fator preponderante na diferenciação entre as curvas obtidas. O projeto de um congelador deve ter condições de levar em consideração os fatores mais importantes. Desta maneira, procurou-se verificar quais os méto-

dos simplificados de estimativa de tempo de congelamento que melhor se aplicam aos resultados.

Para padronização, escolheu-se como critério de desenho o tempo necessário para o centro atingir -10°C . Os métodos de cálculo comparativo usados foram os de Watzinger citado por Planck (1963), Tao (1967), e Masheroni e Calvelo (1982).

Para o cálculo da condutividade térmica em função da temperatura utilizou-se a equação V-5, derivada por Schwartzberg (1981). Os valores de "ko" foram calculados em função de conteúdo de umidade usando a equação V-3 apresentada por Chato (1966) citado por Annamma e Rao (1974). Os valores achados foram:

ko (filé cru)	-----4,37	cal/ $^{\circ}\text{C}$ cm h
ko (filé seco)	-----4,14	cal/ $^{\circ}\text{C}$ cm h
ko (filé cozido)	-----4,12	cal/ $^{\circ}\text{C}$ cm h

Valores de "kg" (condutividade do produto completamente congelado) para diferentes conteúdos de umidade não foram encontrados na literatura. Foi feita uma estimativa utilizando o modelo de Maxwell-Eucken, mas com resultados pouco convincentes pois esta equação não é confiável para alto conteúdo de gelo. Preferiu-se portanto extrapolar a curva obtida para "merluza" por Davidovich et al (1978) na Figura V-3. O valor de trabalho usado para os três tipos de peixe foi $14,4 \text{ cal/cm h } ^{\circ}\text{C}$.

A escolha dos coeficientes de transferência de calor "h", é um exercício mais elaborado de discernimento. Os valores a serem usados sem dúvida devem ser superiores aos comumente sugeridos.

dos para projetos, devido aos cuidados especiais tomados durante as experiências pois apenas um molde precisava ser manipulado. Além disso, estes "h" não incluía a resistência térmica do lado do refrigerante, pois a temperatura usada nos cálculos foi a da placa (e não a do freon). Os valores dos coeficiente escolhidos correspondem aos limites superiores indicados por Lorentzen (1966) na Figura V-1, e são os seguintes para alumínio "Al", PVC "Pv", polietileno "Po" e papelão "Pa":

$$\begin{aligned} h ("Al") & \text{-----} 200 \text{ kcal/}^{\circ}\text{C h m}^2 \\ h ("Al" + "Pv") & \text{-----} 150 \\ h ("Al" + "Po" + "Pa") & \text{--} 80 \end{aligned}$$

Os valores de densidade "do" foram obtidos experimentalmente como já indicado na Secção VI-3. O método de Mascheroni e Calvelo (1982) necessita de dados de difusividade térmica, que foram calculadas pela definição, $D = k/d \text{ Cp}$. A densidade do produto congelado foi assumida como sendo 8% menor do que a determinada experimentalmente para o filé não congelado (FAO, 1977). Os calores específicos foram calculados pelas equações IV-5, IV-6. Mascheroni e Calvelo também é o único método que requer a porcentagem de gelo formado e para tanto foram utilizados os valores obtidos da equação de Schwartzberg (Tabela III-4).

Como temperatura de congelamento na equação de Tao utilizou-se os valores de temperatura média de congelamento "tmc" entre a temperatura na qual 75% da água tinha congelado e a temperatura de início de congelamento, conforme já calculada na Tabe-

1a III-4:

tmc (filé cru) ----- -2,97°C

tmc (filé seco)----- -4,02°C

tmc (filé cozido)---- -3,77°C

O método original de Tao assume que toda a água se congela. Os valores assim calculados mostraram desvios positivos da ordem de 20 a 60% em relação aos experimentais. Desta maneira preferiu-se corrigir o método de Tao, incluindo a porcentagem de gelo formada.

No nomograma de Watzinger para a determinação de temperatura de evaporação se utilizou uma diferença de temperatura de 6°C entre a superfície da placa e o refrigerante, foram usados -26°C para produtos com embalagem com "Al" e ("Al" + "Po" + "Pa") e -20 para com embalagem ("Al" + "Pv").

As Tabelas VI-4 e VI-5, mostram os resultados obtidos pelos três métodos de cálculo e o grau de diferença com respeito ao experimental calculado pela seguinte fórmula:

$$\% \text{diferença} = [(z_{\text{cal.}} - z_{\text{exp.}}) / z_{\text{exp.}}] \times 100 \quad \text{VI-1}$$

O nomograma de Watzinger não contempla diferentes propriedades dos peixes e portanto somente foi aplicado para o peixe cru. Neste caso, o acerto entre valores estimados e experimentais é admirável, considerando a simplicidade do uso do método.

Tabela VI-4

Comparação dos tempos de congelamento estimados com dados experimentais, temperatura final: -10°C ,

Espessura 20 mm

Filé	Embalagem	zexp.	zWatzinger	zTao		zCalvelo
		min.	min. dif. %	min.	dif. %	min. dif. %
Cru	"Al"	19,3	20,0 - 3,0	17,37	-10,0	19,37 - 0,3
	"Al"+"Pv"	28,3	25,0 -11,3	24,97	-11,4	23,75 -15,8
	"Al"+"Po"+"Pa"	30,3	35,0 +15,5	30,15	- 0,4	29,79 - 1,7
Seco	"Al"	16,2		16,41	- 1,3	16,13 - 0,4
	"Al"+"Pv"	23,0		26,63	+15,8	24,01 + 4,3
	"Al"+"Po"+"Pa"	26,7		29,82	+11,7	27,43 + 2,7
Cozi.	"Al"	16,0		16,43	- 2,7	15,95 - 0,3
	"Al"+"Pv"	21,2		26,77	-26,3	24,53 +15,7
	"Al"+"Po"+"Pa"	27,7		29,59	- 6,8	27,30 + 1,4

Tabela VI-5

Comparação dos tempos de congelamento estimados com dados Experimentais, Temperatura final: $-10^{\circ}\text{C}.$

Espessura 25 mm

Filé	Embalagem	zexp.	zWatzinger	zTao		zCalvelo	
		min.	min. dif. %	min.	dif. %	min.	dif. %
Cru	"A1"	21,0	23,0 + 9,5	20,55 - 2,1		21,55 - 2,6	
	"A1"+"Pv"	33,4	33,0 - 1,2	32,61 - 2,3		31,63 - 7,6	
	"A1"+"Po"+"Pa"	35,7	40,0 -12,0	38,74 + 8,5		37,53 + 4,0	
Seco	"A1"	17,7		21,68 +22,5		19,63 +16,6	
	"A1"+"Pv"	29,4		31,73 + 7,9		29,66 + 0,7	
	"A1"+"Po"+"Pa"	32,0		37,37 +16,8		36,15 +10,0	
Cozi.	"A1"	18,6		22,08 +18,7		19,56 +11,1	
	"A1"+"Pv"	27,8		36,28 +30,5		31,91 +10,9	
	"A1"+"Po"+"Pa"	31,2		37,06 +18,7		36,81 +14,9	

Os métodos de Tao e Mascheroni-Calvelo também produziram estimativas aceitáveis, dentro da precisão necessária em projetos de engenharia. Mascheroni-Calvelo entretanto levou às menores discrepâncias (erro máximo de 16,6% comparado com 30,5% de Tao) e das 18 medidas houve 14 com desvios inferiores ou aproximados a 10% enquanto que Tao corrigido obteve 11 erros. O método de Mascheroni-Calvelo também é recomendável por ser o único que considera os períodos de pré-esfriamento e têmpera.

Um melhor acerto poderia ser obtido através de um ajuste dos coeficientes de transferência de calor. Isto entretanto não foi feito por se acreditar que os valores usados representavam a situação real e porque a finalidade desta análise se limita em prever o potencial de acerto destes métodos.

Os desvios observados são distribuídos entre positivos e negativos com uma tendência para tempos menores no peixe cru e maiores no peixe seco e cozido. Isto ocorre independentemente da embalagem e da espessura e, portanto, pode-se assumir que seja devido a indefinição da condutividade térmica no produto congelado, que foi considerado igual nos três casos.

VII. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste trabalho experimental são a seguir enumeradas:

- 1- A depressão do ponto de congelamento do filé de peixe se correlaciona bem com o conteúdo de água, segundo as relações termodinâmicas desenvolvidas por Schwartzberg. O valor de "b" achado foi 0,30, que se situa entre os valores sugeridos na literatura.
- 2- A temperatura de início de congelamento do peixe cozido é superior ao do peixe cru com mesmo conteúdo de água.
- 3- O suco exsudado pela cocção de peixe tem um "b" de 0,135. O peso molecular efetivo é maior no suco obtido a 40°C de que a 70°C.
- 4- A formação de gelo com o abaixamento de temperatura é muito intensa no início de congelamento e decaí gradativamente. São as seguintes as temperaturas de início de congelamento, e as temperaturas na qual 75% de água congelou:

	Umidade	Ti de Congelamento	T quando se obtém
	(%)	(°C)	75% de gelo °C
Filé cru	79,5	-0,95	-3,0
Filé seco	74,8	-1,24	-3,8
Filé cozi.	74,2	-1,04	-4,0

5- Pode-se obter dados confiáveis de entalpia de congelamento usando uma garrafa térmica calibrada e o método de mistura.

6- Não se detectou diferenças na entalpia de congelamento de peixe cozido e peixe cru do mesmo teor de água.

7- As equações de Schwartzberg e de Chen correlacionam bem os resultados experimentais de entalpia de congelamento. A equação de Schwartzberg é de uso mais fácil para estimativas pois necessita apenas do valor do coeficiente "b" e da temperatura de início de congelamento.

8- O tempo de congelamento de peixe cru (79,5% água) é maior do que do peixe cozido e seco (74,5% água), sugerindo que sob idênticas condições de operação a variação de entalpia é o fator principal de controle do tempo de congelamento.

9- O método de Mascheroni e Calvelo é o mais indicado para estimar tempos de congelamento pois o mesmo avalia corretamente a influência da embalagem, das espessuras e do conteúdo de água no tempo de congelamento.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) Aitken, A.; & Connell J.J.-"Fish" em "Effects of Heating on Foodstuffs", (Priestley, J. R. ed.) Applied Science Publishers, London , 223-271p, 1979.
- (2) Annamma, T. & Rao, C.-"Studies on Thermal Diffusivity and Conductivity of Fresh and Dry Fish", Fishery Technology, Vol. 11, (11), 28-33, 1974.
- (3) AOAC.-"Official Methods of Analysis", 12 ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC. 1980.
- (4) ASHRAE,-"Fundamentals Handbook", Capítulos 28-29, 1977.
- (5) Balaban, M & Pigott, G. M,-"Shrinkage in Fish Muscle During Drying", Vol. 51, (2), 510-511, 1986.
- (6) Bakshi, A. & Johnson, R.-"Calorimetric Studies on Whey Freeze Concentration", Journal of Food Science, Vol. 48, 1279-1283, 1983.
- (7) Beraquet, N. J.; Mann, J.; Aitken, A.-"Heat Processing of Herring, I. Release of Water and Oil", Journal of Food Technology, 19, 437-446, 1984.
- (8) Bizot, H.-"Using the 'G.A.B.' Model to Construct Sorption Isotherms". em "Physical Properties of Foods", (Jowitt, R. et al. ed.), Applied Science Publishers, London, 45p, 1983.
- (9) Bosund, I & Ganrot, B.-"Effect of Pre-Cooking on Lipid Oxidation and Storage Life of Frozen Fish", Lebensm.-Wiss.u. Technol., vol. 3, 71-73, 1970.
- (10) Burgess, G. H; Cutting L. C.; Lovern, A. J.; Waterman, J. J.-"El Pescado y las Industrias Derivadas de la Pesca", E-

ditorial Acribia, Zaragoza, 237, 1971.

- (11) Castaigne, F.-"Calcul des Temps de Congélation d'Aliments Ayant la Forme d'une Tranche Infinie, ou d'un Parallélépipède Rectangle", *Lebensm-Wiss.u.-Technol.* 16, 32-331, 1983.
- (12) Charm, E. S.-"Fundamentals of Food Engineering", The AVI publishing Co., Westportt, 1971.
- (13) Chen, S. C.-"Thermodynamic Analysis of the Freezing and Thawing of Foods: Enthalpy and Apparent Specific Heat", *Journal of Food Science*, Vol. 50, 1158-1162, 1985a.
- (14) Chen, S. C.-"Thermodynamic Analysis of the Freezing and Thawing of Foods: Ice Content and Mollier Diagram", *Journal of Food Science*, Vol. 50, 1163-1166, 1985b.
- (15) Ciobanu, A.; Lascu, G.; Bercescu, V.; Niculescu, L.-"Cooling Technology in the Food Industry", Abacus Press, England, 168-435, 1976.
- (16) Cleland, C. A. & Earle R.L.-"Prediction of Frezing Times for Foods in Rectangular Packages", *Journal of Food Science*, Vol. 44, 964-970, 1979.
- (17) Creed, G. P.; James, J. S.-"Heat Transfer During the Freezing of Liver in a Plate Freezer", *Journal of Food Science*, Vol. 50, 285-294, 1985.
- (18) Da Silva, R. Z. M.-"Avaliação de Condições de Armazenamento na Deterioração da Qualidade de Fatias de Cebolas Desidratadas", Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1985, 124p, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- (19) Davidovich, A. L.; Boeri, L. R.; Lupin, M. L.-"Determinación de la Conductividad Térmica en Filé y Desmenuzado de

- Merluza", Rev. Latinoam. Trans. Cal. Mat., 2, 63-70, 1978.
- (20) Dickerson, W. R.-"Relationships between Water Content, Enthalpy, Specific Heat and Thermal Diffusivity of Foods", ASHRAE Transactions, 525-532, 1977.
- (21) Dickerson, W. R.-"Thermal Properties of Foods" em "The Freezing Preservation of Foods. Vol. II. (Tressler D. K. et al. ed.) AVI publishing Co., 1968.
- (22) Duckworth, R.-"Differential Thermal Analysis of Frozen Food Systems. I. The Determination of Unfreezable Water", J. Fd. Technol. (6), 317-327, 1971.
- (23) FAO,-"La Congelación en las Pesquerías", Documento Técnico sobre la Pesca Nº167, 1-90, 1977.
- (24) FAO,-"Planning and Engineering Data-Fish Freezing", Fisheries Circular Nº 771, 44-64, 1984.
- (25) Fennema, O. & Powrie, D. W.-"Fundamentals of Low-Temperature Food Preservation", Adv. Food Research, 13, 219-301, 1964.
- (26) Fennema, O.-"The U.S. Frozen Food Industry: 1776-1976", Food Technology, June, 56-68, 1976.
- (27) Fleming, K. A.-"Calorimetric Properties of Lamb and Other meats", J. Fd. Technol., 4, 199-215, 1969.
- (28) Frigostrella do Brasil,-"Racionalidade e Economia no Congelamento", São Paulo, 1986.
- (29) Gall, K.; Otwell, W.; Koburger, J.; Appledorf, H.-"Effects of Four Cooking Methods on the Proximate, Mineral and Fatty Acid Composition of Fish Fillets", Journal of Food Science, vol. 48, 1068-1074, 1983.

- (30) Gallo, J.-"Participação dos Entrepostos de Pesca e Pontos de Desembarque no Abastecimento da Cidade de São Paulo", São Paulo, IGEOG-USP. 63p, 1976.
- (31) Heldman, R. D.-"Predicting the Relationship Between Unfrozen Water Fraction and Temperature During Food Freezing Using Freezing Point Depression", Transaction of the ASAE., 63-65, 1974.
- (32) Heldman, R. D.-"Food Properties During Freezing", Food Technology, February, 92-96, 1982.
- (33) Heldman, R. D.; Steffe, F. J.-"Educational Use of computer Models for Food Freezing Processes", Food Technology, april, 87-91, 1985.
- (34) Hsieh, R.; Lerew, L.; Heldman D. R.-"Prediction of Freezing Times for Food as Influenced by Product Properties", Journal of Food Process Engineering, 1, 183-197, 1977.
- (35) Joshi, CH. & Tao, C. L.-"A numerical method of simulating the Axisymmetrical Freezing of Food Systems", Journal of Food Science, Vol. 39, 623-626p, 1974.
- (36) Jowitt, R.; Escher, F.; Hallstrom, B.; Meffert, H.; Spiess, W.; Vos, G.-"Physical Properties of Foods", Applied Science Publishers, London, 269-353, 1983.
- (37) Kietzmann, U.; Rakow, D.; Priebe, K.; Reichstein, K.-"Inspección Veterinaria de Pescados", Editorial Acribia, Zaragoza, 167-168, 1974.
- (38) Kreith, K. "Principles of Heat Transfer", A Dun-Donnelley Publisher; New York, Third Edition, 29-182, 1976.
- (39) Kuaye, Y. A.-"Comparação dos Métodos para Determinação das

Bases Nitrogenadas Voláteis (BNV) em Pescado: Parâmetros Críticos e Modificações", Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1982. 98p. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

- (40) Kumbhar, B.; Agarwal, R.; Das, K.-"Thermal Properties of Fresh and Frozen Fish", International Journal of Refrigeration, Vol. 4 (3), 143-146, 1981.
- (41) Lassen, S.-"Fish Solubles" em "Fish as Food", (Borgstrom, G. ed.), Academic Press, London, Vol.3, 281-295p, 1965a.
- (42) Lassen, S.-"Tuna Canning and the Preservation of the Raw Material through Brine Refrigeration" em "Fish as Food", (Borgstrom, G. ed.), Academic Press, London, Vol.4, 226-228p, 1965b.
- (43) Leniger, A. H.; Beverloo, A. W.-"Food Process Engineering", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 357-363p, 1975.
- (44) Lentz, P. C.-"Thermal Conductivity of Meats, Fats, Gelatin Gels, and Ice", Food Technology, May, 243-247, 1961.
- (45) Lentz, P. C.; Van den Berg, L.-"Thermal Conductivity data for Foods: Their Significance and Use", ASHRAE Transactions 533-540, 1977.
- (46) Long, R. A.-"Some Thermodynamic Properties of Fish and their Effect on the Rate of Freezing", J. Sci. Food Agric., 6, October, 621p, 1955.
- (47) Lorentzen, G.-"Food Conservation by Refrigeration Methods", em "Refrigeration in Mediterranean Countries", Athens. Symposium, Institut International du Froid, 53-54p, 1966.

- (48) Ludorff, W.; Meyer, V.-"El Pescado y sus Productos", Editorial Acribia, Zaragoza, 76, 1973.
- (49) Mandelli, Q. M.; Lona, F. B.-"Composição Física e Composição em Principios Químicos Imediatos da Carne (Filés), em 'Macrodon ancylostomus', Boletim do Instituto de Pesca- São Paulo Vol. 6, 61-92, 1979.
- (50) Mascheroni, R. & Calvelo, A.-"A Simplified Method for Freezing Time Calculations in Foods", Journal of Food Science, Vol. 47, 1201-1207, 1982.
- (51) Ministério da Agricultura, Superintendência do Desenvolvimento da Pesca, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Pesqueiro, Série Documentos Técnicos Nº34, Brasília, 1985.
- (52) Moore, J. W.-"Physical Chemistry", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, Fourth Edition, 202, 1972.
- (53) Ohlsson, T.-"The Measurement of Thermal Properties" em "Physical Properties of Foods", (Jowitt, R, et al. ed.), Applied Science Publishers, London, 313p, 1983.
- (54) Paiva, Filho.-"Relatório do Segundo Encontro do Grupo de Trabalho e Treinamento (G.T.T.), sobre Avaliação de Estoques", Série de Documentos Técnicos Nº34, Brasília, 1985.
- (55) Plank, R.-"El Empleo Del Frío en la Industria de la Alimentación", Ed. Reverte, Espanha, 249, 271, 1963.
- (56) Ramaswamy, S. H. & Tung, A. M.-"A Review on Predicting Freezing Times of Foods", Journal of Process Engineering, 7, 169-203, 1984.
- (57) Rapin, J. P.-"Instalaciones Frigoríficas-Tomo 1", Marcombo Boixareu Editores, Barcelona, 91-99p, 1978.

- (58) Riedel, L.- "Enthalpie-Konzentrations-Diagramm für das Fleisch von Mageren Seefischen", Verlag C. F. Müller Karlsruhe, 1960.
- (59) Riedel, L.- "Kalorimetrische Untersuchungen über das Gefrieren von Seefischen", Kältetechnik, 374-377, 1956.
- (60) Sastry, S. & Datta, A.- "Properties of Frozen Peas, Clams and Ice Cream", Can. Inst. Food Sci. J., Vol. 17, (4), 242-246, 1984.
- (61) Sastry, S.- "Freezing Time Prediction: An Enthalpy-Based Approach", Journal of Food Science, Vol. 49, 1121-1127, 1984.
- (62) Schwartzberg, G. H.- "Effective Heat Capacities for the Freezing and Thawing of Food", Journal of Food Science, Vol. 41, 152-156, 1976.
- (63) Schwartzberg, G. H.- "Effective Heat Capacities for the Freezing and Thawing of food", I.I.R.-Commissions C1, C2- Karlsruhe, Germany, 1977.
- (64) Schwartzberg, G. H.- "Mathematical Modelling on Freezing and Thawing of Foods" AIChE Summer Meeting. August, Detroit, United States, 1981.
- (65) Seet, T. S. & Brown D. W.- "Nutritional Quality of Raw, Pre cooked and Canned Albacore Tuna (*Thunnus alalunga*)", Journal of Food Science, Vol. 48, 288-289, 1983.
- (66) Singh, P. R.- "Thermal Diffusivity in Food Processing", Food Technology, February, 87-91, 1982.
- (67) Stansby, M. E.- "Tecnología de la Industria Pesquera" Editorial Acribia, Zaragoza, 116, 182, 172; 1967.
- (68) Staph, Ch. & Woolrich, W. R.- "Specific and Latent Heats of

Foods in the Freezing Zone", Refrig. Eng. 59: 1086 1951.

- (69) Succar, J. & Hayakawa, K.-"Empirical Formulae for Predicting Thermal Physical Properties of Food at Freezing or Defrosting Temperatures", LebensmWiss.u-Technol., 16, 326-331, 1983.
- (70) Succar, J.-"Estimation of Thermophysical Properties of Food at Freezing Temperatures", ASHRAE Transactions, 335-352p, 1985.
- (71) Suzuki, T.-"Fish and Krill Protein-Processing Technology", Applied Science Publishers, London, 47-50, 1981.
- (72) Suzuki, R. C.-"Guia de Peixes do Litoral Brasileiro", Books edições Lid. Bonsucesso, Rio de Janeiro, 1983.
- (73) Sweat, E. V.-"Thermal Conductivity of Food: Present State of the Data", ASHRAE Transactions, 299-311p, 1985.
- (74) Tanaka, K. & Nishimoto, J.-"Determination of Time Required for Freezing of Skip-Jack", Journal of the Tokyo University of Fisheries, Vol. 45, (2), 224, 1959.
- (75) Tanaka, K. & Nishimoto, J.-"Determination of the Time Required for Freezing of Whalemeat", Journal of the Tokyo University of Fisheries, Vol. 47, (1), 92, 1960.
- (76) Tanaka, K. & Nishimoto, J.-"Determination of the Time Required for Contact Freezing of Whalemeat", Journal of the Tokyo University of Fisheries, Vol. 50, (2), 49-56, 1964.
- (77) Tao, C. L.-"Generalized Numerical Solutions of Freezing a Saturated Liquid in Cylinders and Spheres", A.I.Ch.E. Journal, Vol.13, (1), 165-169, 1967.
- (78) Yennes, L. M.; Soule, L. C.; Elgue, E. A.; Lupin, M. H.-

"Difusividad Térmica Efectiva en Conservas de Sardina Argentina (E. Anchoita), Sardina Fieguina (C. Fieguensis) y Caballa (S. Japonicus Marplatensis)", Rev. Latinoam. Transf. Cal. Mat., 2, 53-61, 1978.

(79) Zaitsev, V.; Kizevetter, I.; Lagunov, L.; Minder, L.; Makarova, L.; Podsevalov, V.-"Fish Curing and Processing". Mir. Publishers Moscow, 123-197, 1969.

APÊNDICE A: CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO.

Existem dois tipos de erros associados à determinação calorimétrica: as perdas de calor devido a uma diferença de temperatura entre o interior e o exterior e a inércia térmica do agitador, paredes, termopar etc., que exigem (ou cedem) energia quando houver uma variação interna de temperatura.

O calorímetro desenvolvido mostrou perdas insignificantes de calor nas condições de uso. Mesmo assim a calibração procurou englobar os dois tipos de erro na correção.

A equação usada é :

$$w_g \ H_g = w_a \ C_{pa} \ (T_a - T_e) + q_c$$

A- 1

onde $w_g \ H_g$ deve ser uma carga térmica conhecida de modo que " q_c " sobra como única incógnita.

Usou-se cubos de gelo, previamente equilibrados com água afim de garantir estarem na temperatura de 0°C . O gelo era enxugado com papel e mergulhado no calorímetro tarado contendo cerca de 100 g de água a temperatura ambiente. O conjunto era então novamente pesado, afim de se obter a massa de gelo adicionado. Conforme a quantidade de gelo, obtinha-se diferentes temperaturas finais, " T_e ". Os valores de " q_c " calculados foram lançados na Figura A-1. O H_g era calculado como $H + C_p \ T_e = 79,8 + T_e$ (em kcal/kg).

As determinações levaram cerca de 15 minutos, que é aproximadamente o tempo gasto com as amostras de filé de peixe. Com

isto as possíveis perdas de calor estão incorporadas em "qc" e explicam a curvatura ascendente da curva.

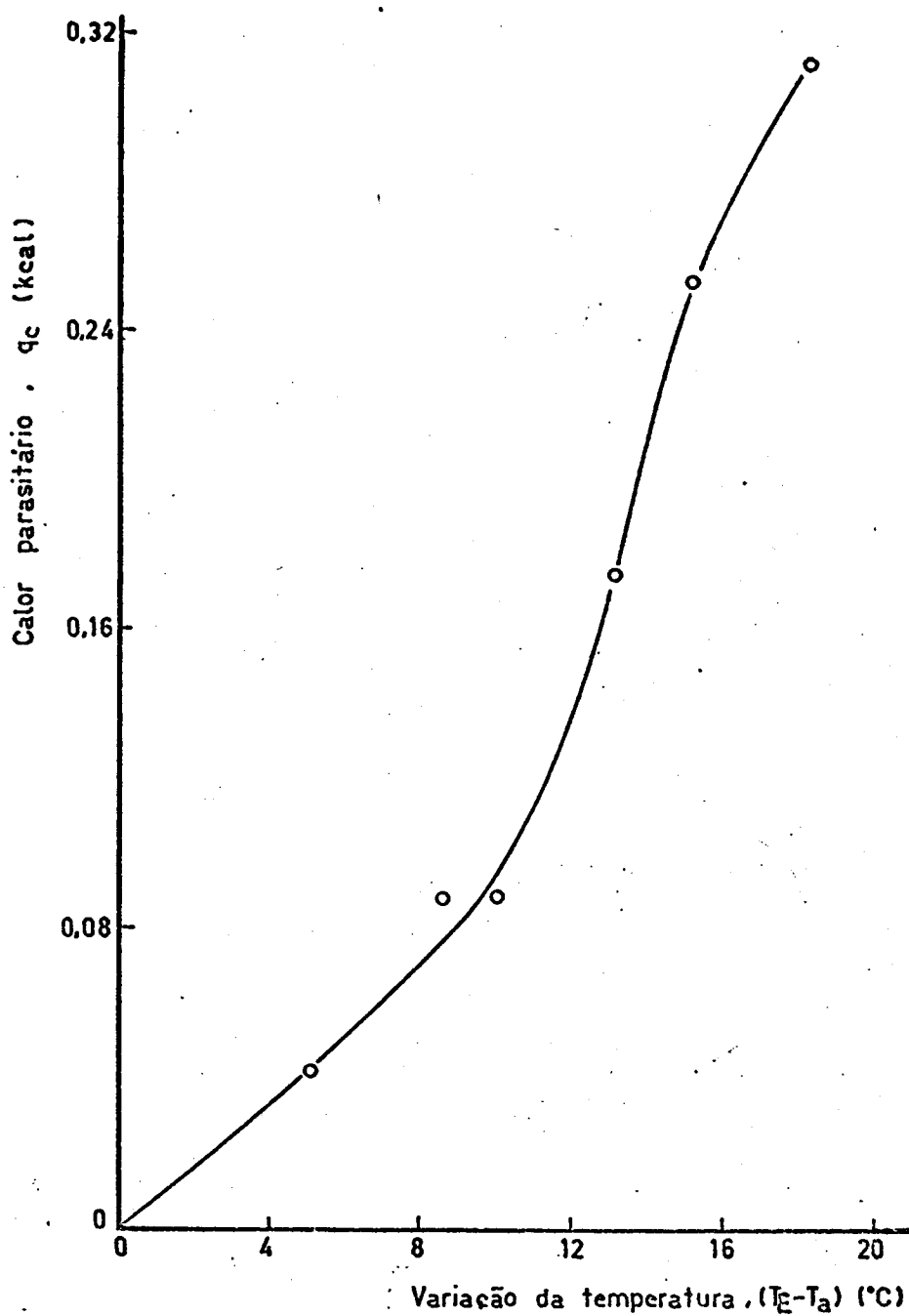


Figura A 1 Curva de calibração da garrafa térmica.

APÊNDICE B: TABELA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE CONGELAMENTO.

Tabela B-1

Parâmetros de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido, com embalagem de alumínio e moldura de 20 mm de espessura.

z min.	filé cru			filé seco			filé cozido		
	tpa °C	tpb °C	tpcr °C	tpa °C	tpb °C	tpse °C	tpa °C	tpb °C	tpco °C
0	-20,5	-21,5	7,4	-20,7	-21,8	7,3	-20,8	-21,3	6,7
1	-20,1	-21,4	6,4	-20,9	-21,9	4,5	-20,7	-21,4	5,3
2	-20,1	-21,3	5,2	-21,1	-22,0	3,8	-20,7	-21,5	3,6
3	-20,1	-20,8	3,7	-21,1	-22,0	2,2	-20,7	-21,5	1,2
4	-20,1	-20,2	2,4	-21,3	-22,1	0,4	-20,9	-21,7	0,5
5	-20,1	-19,7	1,3	-21,4	-22,1	-0,9	-21,1	-21,8	-0,6
6	-20,3	-19,3	0,3	-21,4	-22,1	-1,2	-21,0	-21,7	-1,1
7	-20,4	-19,0	-0,3	-21,5	-22,1	-1,6	-21,1	-21,7	-1,4
8	-20,4	-18,8	-0,8	-21,5	-22,0	-2,2	-21,4	-21,9	-1,9
9	-20,7	-19,5	-1,0	-21,5	-22,0	-2,9	-21,1	-22,0	-2,0
10	-21,1	-21,0	-1,1	-21,6	-22,0	-3,8	-21,5	-22,0	-2,4
11	-21,1	-21,1	-1,2	-21,5	-21,9	-4,3	-21,6	-22,1	-2,7
12	-21,1	-21,1	-1,3	-21,6	-22,0	-5,0	-21,7	-22,1	-3,3
13	-21,1	-21,1	-1,3	-21,6	-22,0	-5,6	-21,7	-22,0	-4,2
14	-21,1	-21,1	-1,3	-21,6	-22,0	-6,2	-21,7	-22,0	-5,5
15	-21,1	-21,1	-1,5	-21,6	-21,9	-7,5	-21,7	-22,0	-7,6
16	-21,3	-21,2	-2,3	-21,6	-21,9	-9,5	-21,7	-22,0	-10,1
17	-21,4	-21,3	-3,2	-21,7	-21,9	-11,9	-21,7	-22,0	-12,4
18	-21,6	-21,4	-5,0	-21,7	-21,9	-14,2	-21,7	-22,0	-14,6
19	-21,7	-21,6	-8,7	-21,7	-21,8	-16,0	-21,7	-22,0	-16,1
20	-21,7	-21,6	-12,7	-21,7	-21,9	-17,4	-21,9	-22,0	-17,4
21	-21,8	-21,7	-15,7	-21,9	-21,8	-18,6	-22,0	-22,2	-18,4
22	-22,1	-22,0	-17,6	-21,9	-21,8	-19,4	-22,0	-22,2	-19,1
23	-22,0	-22,0	-18,9	-21,9	-21,9	-19,9	-22,1	-22,2	-19,8
24	-22,0	-21,9	-19,6	-21,9	-21,9	-20,2			
25	-22,1	-22,0	-20,2						

"tpa" temperatura da placa de acima.

"tpb" temperatura da placa de abaixo.

"tpcr" temperatura no centro do filé cru.

"tpse" temperatura no centro do filé seco.

"tpco" temperatura no centro do filé cozido.

Tabela B-2

Parâmetros de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido, com embalagem de alumínio e moldura de 25 mm de espessura.

z min.	filé cru			filé seco			filé cozido		
	tpa °C	tpb °C	tpcr °C	tpa °C	tpb °C	tpse °C	tpa °C	tpb °C	tpco °C
0	-21,0	-22,1	6,4	-20,5	-21,0	6,4	-21,2	-21,7	6,6
1	-21,0	-22,0	5,5	-20,7	-21,1	5,9	-21,5	-21,8	5,8
2	-21,1	-21,8	4,4	-20,9	-21,2	4,6	-21,6	-21,8	4,7
3	-21,3	-21,7	3,4	-21,0	-21,3	3,0	-21,6	-21,8	3,1
4	-21,7	-21,5	2,5	-21,0	-21,3	1,5	-21,6	-21,8	2,0
5	-22,0	-22,0	1,7	-21,1	-21,2	0,3	-21,7	-21,9	1,0
6	-21,6	-21,7	0,9	-21,0	-21,2	0,6	-21,7	-21,9	0,0
7	-21,6	-21,6	0,3	-21,0	-21,2	1,2	-21,9	-22,0	0,7
8	-21,6	-21,6	0,1	-21,1	-21,3	1,2	-22,0	-22,0	1,0
9	-21,6	-21,6	0,5	-21,1	-21,2	1,2	-22,0	-22,0	1,1
10	-21,6	-21,6	0,8	-21,1	-21,2	1,4	-21,1	-22,0	1,1
11	-21,7	-21,7	0,9	-21,2	-21,3	1,9	-21,1	-22,1	1,4
12	-21,6	-21,6	1,0	-21,3	-21,4	2,7	-22,2	-22,1	1,8
13	-21,6	-21,9	1,1	-21,5	-21,5	3,8	-22,2	-22,2	2,4
14	-21,8	-21,7	1,1	-21,4	-21,4	4,7	-22,3	-22,3	3,4
15	-21,8	-21,8	1,1	-21,4	-21,4	5,6	-22,3	-22,3	4,6
16	-21,7	-21,7	1,1	-21,4	-21,5	7,2	-22,2	-22,2	6,0
17	-21,7	-21,7	1,5	-21,5	-21,6	8,7	-22,3	-22,3	8,4
18	-21,8	-21,7	2,3	-21,5	-21,5	10,4	-22,3	-22,1	10,8
19	-21,9	-21,8	3,8	-21,6	-21,6	12,1	-22,2	-22,2	12,9
20	-21,9	-21,9	6,5	-21,7	-21,7	13,6	-22,2	-22,1	14,9
21	-21,9	-21,9	9,9	-21,8	-21,8	15,0	-22,1	-22,0	16,5
22	-22,0	-21,9	12,4	-21,9	-21,8	16,4	-22,3	-22,1	17,5
23	-21,9	-21,8	14,9	-21,9	-21,8	17,4	-22,3	-22,2	18,3
24	-22,0	-21,9	16,6	-21,9	-21,9	18,4	-22,3	-22,2	19,1
25	-22,1	-22,0	17,9	-22,0	-22,0	19,1	-22,3	-22,2	19,6
26	-22,1	-22,0	18,6	-22,0	-22,0	19,6	-22,4	-22,3	20,0
27	-22,1	-22,0	19,3	-22,1	-22,1	20,0	-22,4	-22,2	20,3
28	-22,0	-22,0	19,7	-22,1	-22,1	20,4	-22,4	-22,2	20,5

Tabela B-3

Parâmetros de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido, com embalagem de alumínio mais PVC, em moldura de 25 mm de espessura.

z min	filé cru			filé seco			filé cozido		
	tpa °C	tpb °C	tpcr °C	tpa °C	tpb °C	tpse °C	tpa °C	tpb °C	tpco °C
0	-16,7	-16,9	5,2	-16,2	-17,2	4,6	-16,5	-16,7	5,7
1	-16,7	-16,9	4,4	-16,2	-17,3	4,3	-16,8	-17,1	4,2
2	-16,8	-16,9	3,5	-16,3	-17,3	3,7	-16,7	-17,2	3,9
3	-16,8	-16,9	2,8	-16,6	-17,3	2,3	-16,9	-17,1	3,0
4	-16,8	-17,0	2,0	-16,7	-17,3	2,3	-16,9	-17,3	1,8
5	-16,8	-17,0	1,6	-16,3	-17,2	1,7	-16,9	-17,2	0,7
6	-16,9	-17,0	1,0	-16,7	-17,3	1,1	-17,1	-17,1	0,4
7	-16,9	-16,9	0,6	-16,8	-17,3	0,6	-17,2	-17,2	0,7
8	-16,9	-16,9	0,2	-16,8	-17,3	0,1	-17,3	-17,2	1,0
9	-16,9	-16,9	0,2	-16,9	-17,3	0,3	-17,3	-17,2	1,0
10	-16,9	-16,9	0,6	-16,9	-17,3	0,7	-17,3	-17,3	1,1
11	-16,8	-16,8	0,8	-16,9	-17,3	0,9	-17,3	-17,3	1,1
12	-16,9	-16,9	0,8	-17,0	-17,3	1,1	-17,2	-17,1	1,1
13	-16,9	-16,9	0,8	-17,0	-17,2	1,2	-17,2	-17,0	1,1
14	-16,8	-16,8	0,8	-16,9	-17,2	1,2	-17,1	-17,1	1,1
15	-16,8	-16,8	0,8	-17,0	-17,2	1,2	-17,0	-17,1	1,1
16	-16,8	-16,8	0,8	-17,0	-17,2	1,3	-16,9	-17,0	1,1
17	-16,8	-16,8	0,8	-17,0	-17,2	1,3	-16,3	-16,4	1,3
18	-16,8	-16,8	0,8	-17,1	-17,3	1,3	-16,3	-16,4	1,8
19	-16,8	-16,8	0,9	-17,1	-17,3	1,3	-16,3	-16,4	2,1
20	-16,8	-16,8	0,9	-17,1	-17,2	1,3	-16,3	-16,4	2,5
21	-16,8	-16,8	0,9	-17,1	-17,2	1,4	-16,4	-16,5	3,0
22	-16,8	-16,8	0,9	-17,2	-17,2	1,5	-16,5	-16,7	3,6
23	-16,9	-16,9	1,0	-17,2	-17,2	1,6	-16,7	-17,0	4,4
24	-16,8	-16,8	1,0	-17,2	-17,2	2,0	-16,9	-17,2	5,5
25	-16,8	-16,8	1,2	-17,2	-17,3	2,6	-17,0	-17,3	6,6
26	-16,8	-16,8	1,3	-17,2	-17,3	3,6	-17,1	-17,3	7,9
27	-16,8	-16,8	2,0	-17,2	-17,3	5,3	-17,2	-17,3	9,1
28	-16,8	-16,8	2,7	-17,2	-17,1	7,1	-17,2	-17,3	10,2
29	-16,8	-16,8	5,2	-17,2	-17,2	9,4	-17,3	-17,4	11,5
30	-16,8	-16,8	6,6	-17,2	-17,1	11,2	-17,3	-17,4	12,2
31	-16,8	-16,8	8,3	-17,2	-17,2	12,7	-17,4	-17,5	13,2
32	-16,9	-16,8	9,6	-17,3	-17,2	14,0	-17,4	-17,5	14,0
33	-17,0	-16,9	10,9	-17,2	-17,2	14,9	-17,5	-17,4	14,7
34	-17,0	-16,9	12,2						
35	-17,0	-16,9	13,1						

Tabela B-4

Parâmetros de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido, com embalagem de alumínio mais PVC, em moldura de 20 mm de espessura.

z min.	filé cru			filé seco			filé cozido		
	tpa °C	tpb °C	tpcr °C	tpa °C	tpb °C	tpse °C	tpa °C	tpb °C	tpco °C
0	-16,7	-16,9	5,2	-15,0	-16,3	3,3	-16,1	-16,3	6,1
1	-16,7	-16,9	4,4	-15,1	-16,3	2,5	-16,0	-16,2	4,6
2	-16,8	-16,9	3,5	-15,2	-16,3	1,8	-16,0	-16,3	3,1
3	-16,8	-16,9	2,8	-15,4	-16,3	1,1	-16,1	-16,4	1,5
4	-16,8	-17,0	2,0	-15,5	-16,3	0,3	-16,2	-16,5	0,5
5	-16,8	-17,0	1,6	-15,7	-16,4	0,4	-16,2	-16,4	0,4
6	-16,9	-17,0	1,0	-15,7	-16,4	0,8	-16,2	-16,4	0,6
7	-16,9	-16,9	0,6	-15,8	-16,4	1,0	-16,3	-16,4	0,9
8	-16,9	-16,9	0,2	-15,9	-16,5	1,0	-16,4	-16,4	1,0
9	-16,9	-16,9	0,2	-16,0	-16,5	1,2	-16,4	-16,5	1,1
10	-16,9	-16,9	0,6	-16,1	-16,6	1,2	-16,5	-16,6	1,2
11	-16,8	-16,8	0,8	-16,2	-16,6	1,3	-16,6	-16,6	1,3
12	-16,9	-16,9	0,8	-16,3	-16,6	1,3	-16,6	-16,6	1,4
13	-16,9	-16,9	0,8	-16,3	-16,7	1,4	-16,6	-16,6	1,6
14	-16,8	-16,8	0,8	-16,4	-16,8	1,5	-16,6	-16,6	1,9
15	-16,8	-16,8	0,8	-16,5	-16,8	1,5	-16,6	-16,6	2,2
16	-16,8	-16,8	0,8	-16,5	-16,9	1,5	-16,6	-16,6	2,4
17	-16,8	-16,8	0,8	-16,6	-16,9	1,6	-16,7	-16,7	2,6
18	-16,8	-16,8	0,8	-16,6	-16,9	1,8	-16,7	-16,7	3,0
19	-16,8	-16,8	0,9	-16,7	-17,0	2,3	-16,7	-16,7	4,2
20	-16,8	-16,8	0,9	-16,8	-17,0	2,4	-16,8	-16,8	6,5
21	-16,8	-16,8	0,9	-16,9	-17,1	5,0	-16,8	-16,8	8,0
22	-16,8	-16,8	0,9	-17,1	-17,2	7,7	-16,8	-16,8	9,7
23	-16,9	-16,9	1,0	-17,1	-17,2	10,0	-16,8	-16,7	11,4
24	-16,8	-16,8	1,0	-17,1	-17,0	12,2	-16,9	-16,8	12,6
25	-16,8	-16,8	1,2	-17,3	-17,3	13,7	-16,9	-16,8	13,8
26	-16,8	-16,8	1,3	-17,3	-17,3	14,8	-17,0	-16,8	14,4
27	-16,8	-16,8	2,0	-17,4	-17,3	15,8	-17,0	-16,8	15,0
28	-16,8	-16,8	2,7	-17,4	-17,4	16,5	-17,0	-16,8	15,6
29	-16,8	-16,8	3,9	-17,5	-17,4	16,9	-17,0	-16,8	15,8
30	-16,8	-16,8	5,2	-17,6	-17,4	17,4	-17,0	-16,9	16,1
31	-16,8	-16,8	6,6				-17,1	-16,9	16,4
32	-16,9	-16,8	8,3						
33	-16,9	-16,8	9,6						
34	-17,0	-16,9	10,9						
35	-17,0	-16,9	12,2						

Tabela B-5

Parâmetros de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido, com embalagem de alumínio mais polietileno e papelão, em moldura de 20 mm de espessura.

"z" min.	"tpa" °C	"tpb" °C	"tpcr" °C	"tpa" °C	"tpb" °C	"tpse" °C	"tpa" °C	"tpb" °C	"tpco" °C
0	-21,5	-21,8	6,6	-20,7	-22,0	6,8	-19,3	-22,4	6,7
1	-22,0	-22,1	5,3	-21,6	-22,3	5,3	-20,2	-22,4	5,4
2	-22,0	-22,2	4,5	-21,9	-22,3	3,8	-20,1	-22,3	4,2
3	-22,1	-22,1	3,3	-22,0	-22,3	2,6	-20,1	-22,1	2,9
4	-22,2	-22,2	2,3	-22,1	-22,3	1,4	-20,4	-22,1	1,9
5	-22,3	-22,3	1,3	-22,2	-22,3	0,7	-20,4	-22,1	0,9
6	-22,3	-22,3	0,6	-22,2	-22,3	0,0	-21,0	-22,1	-0,2
7	-22,4	-22,3	0,2	-22,2	-22,2	-0,6	-21,4	-22,1	-0,4
8	-22,3	-22,3	-0,4	-22,3	-22,3	-0,9	-21,7	-22,0	-0,7
9	-22,3	-22,4	-0,7	-22,2	-22,2	-1,0	-22,0	-22,1	-1,2
10	-22,5	-22,4	-0,8	-22,2	-22,2	-1,2	-22,0	-22,1	-1,2
11	-22,4	-22,4	-0,9	-22,2	-22,1	-1,2	-21,9	-22,1	-1,3
12	-22,6	-22,5	-0,9	-22,1	-22,1	-1,2	-21,9	-22,1	-1,3
13	-22,6	-22,6	-1,0	-22,1	-22,1	-1,2	-21,9	-22,0	-1,4
14	-22,6	-22,5	-1,0	-22,1	-22,1	-1,2	-21,9	-21,9	-1,5
15	-22,6	-22,6	-1,0	-22,1	-22,1	-1,2	-22,0	-21,9	-1,8
16	-22,6	-22,5	-1,0	-22,0	-22,1	-1,2	-22,0	-22,0	-1,9
17	-22,6	-22,5	-1,0	-22,1	-22,1	-1,2	-21,9	-22,0	-2,0
18	-22,5	-22,4	-1,1	-22,1	-22,1	-1,3	-21,7	-22,0	-2,4
19	-22,5	-22,4	-1,2	-22,1	-22,1	-1,5	-21,7	-21,7	-2,7
20	-22,5	-22,4	-1,5	-22,0	-22,1	-2,2	-21,7	-21,7	-3,2
21	-22,4	-22,3	-1,9	-22,0	-22,0	-2,7	-21,7	-21,7	-3,7
22	-22,6	-22,5	-2,4	-22,1	-22,0	-3,2	-21,9	-21,8	-4,1
23	-22,4	-22,3	-3,1	-22,0	-21,9	-4,3	-21,9	-21,8	-5,0
24	-22,4	-22,3	-4,5	-22,0	-21,9	-7,0	-22,0	-21,9	-6,0
25	-22,4	-22,3	-6,5	-22,0	-21,9	-8,6	-22,1	-21,9	-7,5
26	-22,4	-22,3	-9,3	-22,0	-21,9	-10,9	-22,0	-21,9	-9,0
27	-22,3	-22,2	-11,7	-22,0	-22,0	-12,9	-22,0	-21,9	-10,3
28	-22,3	-22,3	-13,7	-22,0	-21,9	-14,8	-21,9	-21,7	-11,6
29	-22,3	-22,2	-15,7	-22,0	-21,9	-16,1	-21,9	-21,8	-12,9
30	-22,3	-22,1	-16,7	-22,1	-21,9	-17,1	-22,0	-21,9	-14,0
31	-22,3	-22,2	-17,8	-22,1	-21,9	-18,0	-22,0	-21,8	-15,1
32	-22,3	-22,1	-18,6	-22,1	-21,9	-18,5	-22,0	-21,9	-15,8
33	-22,2	-22,1	-19,2	-22,0	-21,9	-19,2	-21,9	-21,7	-16,3
34	-22,3	-22,1	-19,7						

Tabela B-6

Parâmetros de congelamento de filé de peixe cru, seco e cozido, com embalagem de alumínio mais polietileno e papelão, em moldura de 25 mm de espesura.

"z" min.	"tpa" °C	"tpb" °C	"tpcr" °C	"tpa" °C	"tpb" °C	"tpse" °C	"tpa" °C	"tpb" °C	"tpco" °C
0	-21,6	-21,9	6,9	-21,6	-21,9	6,8	-21,9	-22,4	6,8
1	-22,0	-22,0	6,5	-21,7	-21,9	6,0	-22,3	-22,6	6,4
2	-22,1	-22,1	5,6	-21,7	-21,9	5,0	-22,5	-22,7	5,6
3	-22,1	-22,1	4,8	-21,7	-21,9	4,1	-22,5	-22,8	4,5
4	-22,1	-22,1	3,9	-21,7	-21,9	3,1	-22,6	-22,8	3,5
5	-22,1	-22,1	3,0	-21,7	-21,9	2,2	-22,6	-22,7	2,7
6	-22,0	-22,1	2,4	-21,8	-21,9	1,4	-22,5	-22,9	1,7
7	-22,1	-22,1	1,6	-21,9	-22,0	0,6	-22,4	-22,7	1,0
8	-22,1	-22,0	1,1	-22,0	-22,0	0,1	-22,3	-22,5	0,4
9	-22,0	-22,1	0,4	-22,0	-22,1	- 0,5	-22,3	-22,4	0,1
10	-22,0	-22,0	0,2	-22,0	-22,1	- 0,9	-22,3	-22,4	- 0,5
11	-22,0	-22,0	- 0,3	-22,0	-22,1	- 1,2	-22,4	-22,4	- 0,8
12	-22,0	-22,0	- 0,5	-22,1	-22,1	- 1,2	-22,4	-22,4	- 1,0
13	-22,0	-22,0	- 0,8	-22,1	-22,0	- 1,3	-22,4	-22,4	- 1,1
14	-22,0	-22,0	- 0,9	-21,9	-22,0	- 1,3	-22,3	-22,4	- 1,1
15	-22,0	-22,0	- 1,0	-21,9	-21,9	- 1,3	-22,3	-22,4	- 1,1
16	-22,0	-22,0	- 1,0	-22,1	-22,0	- 1,3	-22,4	-22,4	- 1,1
17	-22,0	-22,0	- 1,0	-22,0	-22,0	- 1,3	-22,4	-22,4	- 1,1
18	-22,0	-22,0	- 1,0	-22,0	-22,0	- 1,3	-22,3	-22,4	- 1,2
19	-22,1	-22,0	- 1,0	-22,0	-22,0	- 1,3	-22,3	-22,3	- 1,4
20	-22,0	-22,0	- 1,0	-22,1	-22,1	- 1,4	-22,1	-22,2	- 1,5
21	-22,0	-22,0	- 1,0	-22,1	-22,2	- 1,5	-22,0	-22,0	- 1,9
22	-22,1	-22,0	- 1,0	-22,1	-22,0	- 1,5	-22,0	-22,1	- 2,2
23	-22,1	-22,0	- 1,0	-22,1	-22,0	- 1,6	-22,0	-22,1	- 2,2
24	-22,1	-22,0	- 1,0	-22,3	-22,2	- 1,6	-22,1	-22,1	- 2,6
25	-22,1	-22,1	- 1,1	-21,8	-22,3	- 1,9	-22,1	-22,2	- 2,8
26	-22,1	-22,0	- 1,1	-21,5	-22,3	- 2,3	-22,1	-22,1	- 3,4
27	-22,1	-22,0	- 1,1	-21,0	-22,2	- 2,8	-22,0	-22,1	- 6,0
28	-22,2	-22,1	- 1,3	-20,8	-22,2	- 3,5	-22,1	-22,1	- 7,6
29	-22,2	-22,1	- 1,6	-22,0	-22,2	- 4,6	-22,1	-22,1	- 9,6
30	-22,2	-22,1	- 1,9	-22,3	-22,3	- 6,1	-22,1	-22,1	-11,1
31	-22,3	-22,2	- 2,5	-22,1	-22,3	- 8,1	-22,1	-22,1	-12,9
32	-22,3	-22,2	- 3,3	-22,2	-22,3	-10,0	-22,9	-22,1	-14,2
33	-22,3	-22,3	- 4,5	-22,4	-22,3	-11,7	-22,3	-22,3	-15,5
34	-22,4	-22,3	- 6,2	-22,5	-22,4	-13,4	-22,4	-22,3	-16,7
35	-22,4	-22,4	- 8,2	-22,5	-22,4	-14,9	-22,3	-22,4	-17,4
36	-22,3	-22,4	-10,5	-22,5	-22,4	-16,0	-22,3	-22,2	-18,1
37	-22,3	-22,4	-12,3	-22,5	-22,4	-17,0	-22,3	-22,2	-18,7
38	-22,3	-22,4	-13,4	-22,5	-22,4	-17,6	-22,3	-22,2	-19,2
39	-22,3	-22,4	-14,8	-22,5	-22,4	-18,4	-22,3	-22,2	-19,4
40	-22,3	-22,4	-16,1						