



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

***ESTUDO DAS OPERAÇÕES COMBINADAS DA
DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA A VÁCUO, DEFUMAÇÃO
LÍQUIDA E SECAGEM EM FILÉS DE BONITO (*Sarda sarda*)***

Por:

David Vivanco Pezantes

Engenheiro da Indústria da Pesca
MSc. em Ciência e Engenharia de Alimentos

Orientadora : Prof. Dra. Miriam Dupas Hubinger

Co-orientador : Prof. Dr. Paulo do Amaral Sobral

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas, Fevereiro de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

V836e Vivanco Pezantes, David
Estudo das operações combinadas da desidratação osmótica a vácuo, defumação líquida e secagem em filés de bonito (*Sarda sarda*) / David Vivanco Pezantes. – Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Miriam Dupas Hubinger
Co-orientador: Paulo do Amaral Sobral
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Difusividade efetiva. 2. Isotermas. 3. Modelagem. 4. Parâmetros viscoelásticos. 5. Metodologia de superfície de resposta. I. Hubinger, Miriam Dupas. II. Sobral, Paulo do Amaral. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(ckn/fea)

Titulo em ingles: Study of the combined operations of the vacuum osmotic dehydration, liquid smoking and drying in filets of atlantic bonito (*Sarda sarda*)

Palavras-chave em inglês (Keywords): Effective diffusivity, Isotherms, Modelling, Viscoelastic parameters, Response surface methodology

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Miriam Dupas Hubinger
Florência Cecília Menegalli
João Borges Laurindo
Kil Jin Park
Luiz Antonio Viotto
Marcelo Cristianini

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Miriam Dupas Hubinger
(Orientadora)

Prof. Dra. Florencia Cecília Menegalli
(Membro)

Prof. Dr. João Borges Laurindo
(Membro)

Prof. Dr. Kil Jin Park
(Membro)

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
(Membro)

Prof.Dr. Marcelo Cristianini
(membro)

...Tinha 18 anos e, um dia, perguntei ao meu pai: - Pai, por que o mundo é tão complicado assim? E ele respondeu: - Olha, meu filho, quando você, ao caminhar, bate numa pedra e continua caminhando... bate novamente, e continua caminhando...e se, ainda, por uma terceira vez volta a bater com uma delas...então, meu filho, olha para o chão! Sempre há uma solução para resolver os problemas, só que o homem precisa criar as condições para que isso aconteça...

ALBINO VIVANCO CÁRDENAS (Motorista)

A meus queridos e abnegados Pais, Albino Vivanco Cárdenas (in memoriam) e Emilia Pezantes Valle, que pelo amor, esforço, sacrifício e orientação nesta vida, consegui chegar a ser o que eu sou. A meus irmãos (Julia, Vilma, Ynes, Leonardo, Cecília, Magna, Sonia e Martha), meus queridos sobrinhos, a minha família inteira, obrigado pela força e por tudo.

À minha esposa Liz, por sua compreensão, apoio e amor.
Aos meus queridos filhos Jericó David, Israel David, Angely (in memoriam) e Emily Elena.

Agradecimentos

Minha gratidão eterna a Deus Pai. Que é e será meu suporte e guia pelo resto da minha vida. A meu Senhor JesusCristo, queridíssimo amigo desde o meu nascimento. Em todo momento eles estiveram a meu lado.

À Miriam Dupas Hubinger, pela orientação, e por sua paciência que muitas vezes quebrei durante todo este projeto. Vou sentir saudades de você Miriam, não perderei as suas coordenadas. Ao professor Dr. Paulo de Amaral Sobral, obrigado mesmo.

Aos professores da Banca examinadora: Florencia Menegalli, João Borges Laurindo, Kil Jin Park, Luiz Antonio Viotto e Marcelo Cristianini, pela atenção dispensada, como também pelas correções sugeridas.

À FAPESP – Fundo Assistencial da Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de estudos de doutorado que me foi concedida.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos e Laboratório de Engenharia de Processos da Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, pela oportunidade proporcionada para a realização dos estudos de doutorado.

Ao Sr. Cosme Perota da secretaria da Pós-graduação da FEA.

À minha UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO – LIMA - PERÚ, por ter-me concedido as facilidades e a licença para realizar os estudos de Doutorado. Em especial ao ex - Reitor Dr. Alberto Arroyo Viale. Ao Secretario Geral Lic. Mg. Pablo Arellano Ubilluz e colegas Walter Acha e Walter Alvites, obrigado pela amizade e apoio moral.

Ao Dr. Alfredo De Almeida Vitali do ITAL pela colaboração prestada e a todo esse pessoal que me brindaram uma especial atenção. Obrigado mesmo.

À Empresa Estrutura Indústria e Comercio Ltda e Quiminox S.A., por ter participado em forma conjunta na construção do desidratador osmótico a vácuo, especialmente aos senhores Francisco e Gruppe.

À Dra. Graciela Bugueño, grande colega Chilena, que desde longe gentilmente me enviou preciosas informações que me permitiram ver essa luz ao fundo desta trilha que a gente está deixando. Ao Dr. Carlos Rodrigues Saavedra, Sr. Pablo Guzman, Francisco Pezantes, que foram guias e apoio na minha formação Profissional e Pessoal.

Aos funcionários do LEP pelo apoio em todos os momentos, a Joyce, a Ana ao bugrino Senhor Aparecido, mas eu virei torcedor da Ponte Preta, vou sentir saudades do Moises Lucarelli.

Aos colegas do LEP e da Turma, Divair Christ, Roberta, Angela, Gustavo, Katiusha, Severina, Angelo, Delia, Harold, Elmer, Leila, Ana, Cristie, Renata.....aos bons estudantes de iniciação científica Francisco e Priscila.

Agradeço a todos aqueles que participaram e contribuíram ou buscaram o jeito em quebrar o meu galho,Não foi fácil não. Obrigado Brasil! Obrigado Unicamp!

INDICE

LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xviii
NOMENCLATURA.....	xxiii
RESUMO.....	xxviii
ABSTRACT.....	xxix
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Objetivos.....	4
2 – REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	5
2.1 Sobre a matéria-prima.....	5
2.1.1 Situação nacional e internacional da matéria-prima.....	7
2.2 Antecedentes Tecnológicos - Processo de fabricação de pescado secos salgados e defumados.....	9
2.2.1 Salga.....	9
2.2.1.1 Métodos de salga segundo o contato sal-produto.....	10
2.2.1.1.1 Salga a seco ou em pila seca.....	10
2.2.1.1.2 Salga úmida ou salga por salmoura.....	11
2.2.1.1.3 Sistema misto.....	11
2.2.1.2 Método de salga segundo a temperatura em que se realiza o processo.....	11
2.2.1.2.1 Salga a temperatura ambiente.....	11
2.2.1.2.2 Salga com resfriamento.....	11
2.2.1.2.3 Salga a frio.....	12

2.2.2	Transferência de massa durante a salga.....	12
2.2.3	Defumação.....	13
2.2.3.1	Composição da fumaça.....	14
2.2.3.2	Técnicas de defumação.....	15
2.2.3.2.1	Defumação a quente e a frio.....	15
2.2.3.2.2	Defumação líquida.....	16
2.2.4	Secagem.....	17
2.3	Desidratação osmótica (OD) e Impregnação por pulso de vácuo (PVOD).....	19
2.3.1	Fatores limitantes da transferência de massa na desidratação osmótica....	19
2.3.1.1	Transferência de massa na desidratação osmótica.....	19
2.3.1.2	Efeito da temperatura.....	21
2.3.1.3	Nível de Agitação (convecção).....	22
2.3.1.4	Impregnação à vácuo.....	22
2.3.2	Métodos de impregnação a vácuo.....	26
2.3.2.1	Desidratação osmótica a vácuo a pressão reduzida constante (VOD).....	26
2.3.2.2	Desidratação osmótica a vácuo a pressão reduzida inicial por pulso (PVOD).....	26
2.3.2.3	Desidratação osmótica a vácuo a pressão reduzida por pulsos periódicos (PPVOD).....	26
2.3.3	Relações de equilíbrio na desidratação osmótica.....	27
2.3.4	Considerações cinéticas.....	28
2.3.4.1	Equações mecânicas e de velocidade.....	28
2.3.4.2	Equações de velocidade para os mecanismos Pseudo-Difusionais.....	29

2.3.4.3 Teoria do estudo matemático do transporte de massa – O mecanismo hidrodinâmico (HDM).....	31
2.3.4.4 Cálculo da Cinética de Transferência de Massa no PVOD.....	36
2.4 Tratamento térmico de pasteurização aplicado na secagem de filés de Bonito..	37
2.5 Atividade de água e isothermas de sorção.....	39
2.5.1 Definição de atividade de água.....	39
2.5.2 Alimentos com alta atividade de água.....	40
2.5.3 Isothermas de Sorção.....	41
2.5.3.1 Alguns modelos matemáticos de ajuste de isothermas de sorção....	42
2.5.3.1.1 Modelo de BET linearizado.....	42
2.5.3.1.2 Modelo de G.A.B.....	42
2.5.3.1.3 Modelo de Henderson.....	43
2.5.3.1.4 Modelo de Oswin – modificado.....	44
2.5.3.2 Calor isostérico de sorção.....	44
2.6 Textura em peixes.....	45
2.7 Microbiologia do pescado.....	46
3 – MATERIAL E MÉTODOS.....	51
3.1 Material.....	51
3.1.1 Matéria-prima.....	51
3.1.2 Insumos: Solução osmótica e fumaça líquida.....	51
3.1.3 Processo aplicado para o estudo dos mecanismos combinados da desidratação osmótica, defumação líquida e secagem.....	51
3.2 Instalação experimental.....	52
3.2.1 Desidratação osmótica a vácuo.....	52

3.2.2 Defumação líquida.....	54
3.2.3 Secagem por ar quente.....	55
3.3 Métodos experimentais.....	57
3.3.1 Filés de pescado.....	57
3.3.2 Preparo da matéria-prima.....	57
3.3.3 Processo da desidratação osmótica a vácuo.....	58
3.3.3.1 Planejamento experimental da desidratação osmótica a vácuo.....	59
3.3.3.2 Modelagem matemática da etapa de difusão.....	63
3.3.4 Secagem por ar quente.....	66
3.3.4.1 Desenvolvimento experimental.....	66
3.3.4.2 Estabelecimento das condições de processo da Pre-secagem, defumação líquida e secagem.....	67
3.3.4.3 Modelagem matemática e cálculo das variáveis difussionais.....	69
3.3.4.3.1 Taxa de secagem constante na Pré-secagem.....	69
3.3.4.3.2 Taxa de secagem decrescente.....	71
3.3.5 Tratamento térmico.....	76
3.3.6 Determinações analíticas.....	76
3.3.6.1 Variação de peso.....	76
3.3.6.2 Atividade de água.....	76
3.3.6.3 Proteínas.....	77
3.3.6.4 Gordura.....	77
3.3.6.5 Umidade.....	77
3.3.6.6 Determinação de cloreto de sódio.....	77

3.3.6.7 Determinação de cinzas.....	77
3.3.6.8 Determinação de pH.....	77
3.3.6.9 Caracterização colorimétrica.....	77
3.3.6.10 Teste NBVT.....	78
3.3.6.11 Densidade aparente.....	78
3.3.7 Determinação da porosidade efetiva.....	79
3.3.8 Determinação das isotermas de dessorção.....	81
3.3.8.1 Ajuste dos modelos das isotermas.....	83
3.3.9 Métodos de determinação das propriedades mecânicas.....	83
3.3.9.1 Preparação das amostras.....	83
3.3.9.2 Compressão uniaxial a altas deformações.....	84
3.3.9.3 Tempo de relaxação e tensão residual.....	85
3.3.9.4 Análise de perfil de textura (TPA).....	86
3.3.10 Análise Microbiológica.....	87
3.3.11 Análise sensorial	87
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.1 Esquema proposto para a avaliação da matéria-prima.....	89
4.2 Caracterização Físico-química do Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	90
4.3 Resultados da desidratação osmótica.....	92
4.3.1 Determinação da porosidade efetiva pelo Mecanismo Hidrodinâmico (HDM).....	92

4.3.2 Resultados do Planejamento Experimental usando a Metodologia de Superfície de Resposta (RMS).....	93
4.3.2.1 Análise dos efeitos das variáveis de processo sobre a variável de resposta.....	95
4.3.2.1.1 Umidade final (Y%).....	95
4.3.2.1.2 Perda de água (WL%).....	99
4.3.2.1.3 Ganho de sólidos (SG%).....	103
4.3.2.1.4 Cloreto de sódio (NaCl%).....	107
4.3.2.1.5 Atividade de água (a_w).....	111
4.4 Condições ótimas da desidratação osmótica a vácuo para as posteriores etapas de transformação.....	114
4.5 Estudo da Cinética da Transferência de Matéria e das Mudanças da Fração líquida /Matriz sólida (FLP/MS) do Bonito nas condições ótimas.....	116
4.5.1 Evolução da atividade de água durante a desidratação osmótica a vácuo (PVOD). Comparação entre a_w experimental e predita.....	116
4.5.2 Cinética de transferência de massa das condições ótimas da desidratação osmótica a vácuo (PVOD) e à pressão atmosférica (OD)....	118
4.6 Resultados da Pré-secagem.....	123
4.7 Resultados da Secagem.....	126
4.7.1 Resultados sobre as duas etapas do processo da secagem.....	126
4.7.2 Estudo do período da taxa de secagem decrescente.....	129
4.7.2.1 Modelos matemáticos.....	129
4.8 Resultado dos Valores de Energia de Ativação (E_a) para difusão.....	132

4.9 Resultado do cálculo do tratamento térmico de pasteurização durante o processo de secagem.....	135
4.9.1 Perfil de temperatura do material e do ar durante a secagem.....	135
4.9.2 Modelo cinético da evolução da temperatura.....	136
4.9.3 Tratamento térmico.....	137
4.10 Resultados das determinações físico-químicas do Bonito (<i>Sarda sarda</i>) durante as etapas de fabricação.....	139
4.11 Resultado das Isotermas de dessorção do produto desidratado- PVOD e defumado.....	141
4.12 Resultados dos parâmetros mecânicos do filé de bonito.....	146
4.12.1 Tensão na ruptura.....	146
4.12.2 Tempo de relaxação e tensão residual.....	150
4.12.3 Análise de perfil de textura (TPA).....	153
4.13 Resultado da Análise Microbiológica.....	155
4.14 Resultado do Análise Sensorial.....	155
5-CONCLUSÕES.....	157
6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161
APÊNDICE A.....	180
APÊNDICE B.....	187
APÊNDICE C.....	190
APÊNDICE D.....	194
APÊNDICE E.....	199
APÊNDICE F.....	200
APÊNDICE G.....	201

APÊNDICE H.....	202
APÊNDICE I.....	203
APÊNDICE J.....	204
APÊNDICE K.....	205
APÊNDICE L.....	208
APÊNDICE M.....	209
APÊNDICE N.....	214
APÊNDICE O.....	216
APÊNDICE P.....	217
APÊNDICE Q.....	221
APÊNDICE R.....	223

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição de alguns alimentos (A soma dos componentes proximais se tem ajustado a 100 por cada 100g de porção comestível ou 100 ml.).....6
Tabela 2.2	Produção mundial x10 ³ t de captura por grupos de espécies.....8
Tabela 2.3	Utilização da produção pesqueira mundial x10 ³ t.....8
Tabela 2.4	Consumo aparente médio de pescado e produtos da pesca dos anos: 1997-1999.....9
Tabela 2.5	Estimativa do valor por grupos de espécies.....9
Tabela 2.6	Inativação da <i>Listeria monocytogenes</i>38
Tabela 2.7	Atividade de água mínima para o crescimento de bactérias patogênicas.....41
Tabela 2.8	Limites de crescimento para <i>Listeria monocytogenes</i>50
Tabela 3.1	Planejamento experimental para o estudo das condições da PVOD de file de peixe.....59
Tabela 3.2	Variáveis de Processo e níveis decodificados dos fatores usadas do Planejamento de Composto Central (k = 4).....60
Tabela 3.3	Valores codificados do planejamento 2 ^{k-p}61
Tabela 3.4	Planejamento fatorial fracionário codificado.....62
Tabela 3.5	Condições psicrometricas do ar de secagem.....69
Tabela 3.6	Correlações dos números adimensionais de transferência de calor e massa.....70
Tabela 3.7	Sais usados para as isotermas de dessecção.....83
Tabela 3.8	Análise microbiológica de pescado seco salgado e defumado: Limites e tolerâncias.....87
Tabela 4.1	Resumo estatístico do comprimento, peso e espessura da pele do Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....89
Tabela 4.2	Caracterização físico-química da matéria-prima (Bonito in natura).....91
Tabela 4.3	Resultados do conteúdo final de umidade (Y%), variação da perda de água

	(WL%), ganho de sólidos (SG%), conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) e atividade de água (a_w).....	93
Tabela 4.4	Coefficientes de regressão para as variáveis de resposta do processo PVOD em filés Bonito (<i>Sarda sarda</i>)- Significativo para $p \leq 0,05$	94
Tabela 4.5	Equação de transformação do modelo real a partir do codificado.....	94
Tabela 4.6	Análise de Variância para os Modelos.....	95
Tabela 4.7	Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta do conteúdo de umidade final (Y%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura.....	96
Tabela 4.8	Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta da variação da perda de água (WL%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura.....	100
Tabela 4.9	Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta para o ganho de sólidos (SG%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura.....	105
Tabela 4.10	Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta para conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura.....	109
Tabela 4.11	Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta para a atividade de água (a_w) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura.....	112
Tabela 4.12	Condições ótimas para a desidratação osmótica a vácuo de files de Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	115
Tabela 4.13	Constantes cinéticas e D_{ef} para PVOD e OD a 5 e 25°C de Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	119
Tabela 4.14	Cálculo dos parâmetros adimensionais de transferência de calor e massa na taxa de secagem constante de files de Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	125
Tabela 4.15	Valores das difusividades para as etapas de cada Bloco.....	130
Tabela 4.16	Valores das constantes da equação de Page.....	130
Tabela 4.17	Valores das constantes para os modelos cinéticos da evolução da temperatura – nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).....	136

Tabela 4.18	Valores F para as temperaturas de referencia.....	138
Tabela 4.19	Determinações físico-químicas no Bonito (<i>Sarda sarda</i>) in natura, salgado PVOD e seco defumado.....	139
Tabela 4.20	Parâmetros de ajuste das isotermas de dessecção em filé de peixe Bonito (<i>Sarda sarda</i>) para os diferentes modelos matemáticos.....	141
Tabela 4.21	Valores do calor isostérico de dessecção do filé de Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	144
Tabela 4.22	Dados obtidos em ensaio de TPA.....	153
Tabela 4.23	Análise microbiológica de pescado seco salgado e defumado: Limites e tolerâncias.....	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	5
Figura 2.2	Processo de Transferência de massa durante o processo osmótico.....	20
Figura 2.3	Mudanças produzidas na estrutura do alimento.....	21
Figura 2.4	Regime da pressão e ciclo de trabalho do desidratador osmótico a vácuo a PVOD.....	27
Figura 2.5	Sistema de um alimento sólido-líquido, Deformação /Relaxação e HDM trajetória de um poro ideal.....	32
Figura 2.6	Os cinco tipos de isotermas de adsorção de Van der Waals.....	42
Figura 3.1	Fluxo do processo PVOD ou OD– Defumação líquida – secagem em filé de peixe Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	52
Figura 3.2	Esquema simplificado do equipamento – Desidratador osmótico a vácuo.....	53
Figura 3.3	Equipamento de desidratação osmótica com e sem vácuo.....	53
Figura 3.4	Sistema de pulverização da fumaça líquida.....	54
Figura 3.5	Bico pulverizador do sistema de aspensão na defumação líquida. Vista de perfil e frente.....	55
Figura 3.6	Secador de bandejas Proctor & Schwartz – Planta de Operações Unitárias – ITAL.....	56
Figura 3.7-a	Corpo do túnel de madeira acondicionado dentro do secador Proctor & Schwartz de bandejas com orifícios para colocar o anemômetro e termopares para os testes de secagem de filés de Bonito.....	56
Figura 3.7-b	Bandejas usadas nas experiências de secagem de filés de peixe.....	56
Figura 3.8	Esquema para o preparo das amostras com pele vista de cima e de perfil, respectivamente.....	58
Figura 3.9	Diagrama de fluxo para as experiências de secagem de filés de Bonito com duas etapas de temperatura (<i>Sarda sarda</i>)	67
Figura 3.10	Curvas de secagem para as duas etapas.....	71

Figura 3.11	Forma do paralelepípedo do filé de peixe.....	73
Figura 3.12	Processo iterativo de calculo da difusividade.....	75
Figura 3.13	Representação gráfica da fração volumétrica do líquido penetrado (X) vs fração volumétrica do poro ocupado pelo líquido (X_v).....	81
Figura 3.14	Potes usados para a determinação das isothermas de dessorção de filés de Bonito (<i>Sarda sarda</i>) salgados PVOD e defumados.....	82
Figura 3.15	(a) ensaio de tensão - relaxação (b) ensaio TPA.....	86
Figura 4.1	Matéria-prima, dimensão padrão e cortes.....	90
Figura 4.2	Representação gráfica de X_v versus X de Bonito a distintas pressões de vácuo.....	92
Figura 4.3	Valores experimentais e preditos para a umidade final (Y%).....	97
Figura 4.4	Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo final de umidade (Y%), relacionando concentração (%) e tempo de imersão (min) para uma temperatura de 5°C no processo da desidratação osmótica de filés de Bonito.....	97
Figura 4.5	Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo final de umidade (Y%), relacionando pressão de vácuo (mbar) e temperatura (°C) para um tempo de imersão de 5min. no processo da desidratação osmótica de filés de Bonito.....	98
Figura 4.6	Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo final de umidade (Y%), relacionando pressão de vácuo (mbar) e concentração da salmoura (NaCl%) para uma temperatura de 5°C no processo da desidratação osmótica de filés de bonito.....	98
Figura 4.7	Valores experimentais e preditos para a variação da perda de água (WL%).....	101
Figura 4.8	Superfície de resposta e curva de nível para a perda de água (%WL) como uma função da concentração da salmoura (% NaCl) e o tempo de imersão (min) para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de Bonito.....	101
Figura 4.9	Superfície de resposta e curva de nível para a perda de água, relacionando concentração (NaCl%) e pressão de vácuo (mbar) para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de bonito.....	103

Figura 4.10	Valores experimentais e preditos para o ganho de sólidos (SG%).....	104
Figura 4.11	Superfície de resposta e curva de nível para o ganho de sólidos (SG%) como uma função da concentração da salmoura (NaCl%) e o tempo de imersão (min) para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de Bonito.....	106
Figura 4.12	Superfície de resposta e curva de nível para o ganho de sólidos (SG%) como uma função da temperatura da salmoura (°C) e o tempo de imersão (min) para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de Bonito.....	106
Figura 4.13	Superfície de resposta e curva de nível para o ganho de sólidos (SG%) como uma função do tempo de processamento e da pressão de vácuo para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de Bonito....	107
Figura 4.14	Valores experimentais e preditos para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%).....	108
Figura 4.15	Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) como uma função do tempo de processamento e concentração da salmoura para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de bonito.....	110
Figura 4.16	Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) como uma função do tempo de processamento e pressão de vácuo para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de bonito.....	110
Figura 4.17	Valores experimentais e preditos para a atividade de água (a_w).....	113
Figura 4.18	Superfície de resposta e curva de nível para a atividade de água (a_w) como uma função do tempo de processamento e concentração da salmoura na desidratação osmótica de filés de bonito.....	113
Figura 4.19	Superfície de resposta e curva de nível para a atividade de água (a_w) como uma função do tempo de processamento e temperatura da salmoura na desidratação osmótica de filés de bonito.....	114
Figura 4.20	Evolução da a_w em função do tempo de processamento (PVOD).....	117
Figura 4.21	Relação da a_w predita com a equação de Pitzer e medidas experimentais da concentração de salmoura.....	118
Figura 4.22	Cinética das mudanças de composição da fração líquida no sólido alimentício durante a desidratação osmótica PVOD e OD a 5 e 25°C.....	119

Figura 4.23	Taxa de transferência de massa durante OD e PVOD a 5°C.....	120
Figura 4.24	Taxa de transferência de massa durante o processo PVOD a 5 e 25°C..	121
Figura 4.25	Cinética transferência de água e sólidos (WL%, SG%) durante PVOD a 5°C.....	121
Figura 4.26	Evolução da concentração do sal (NaCl%) com o tempo.....	122
Figura 4.27	Evolução da atividade de água com o tempo de processo a 5°C.....	122
Figura 4.28	Taxa de mudança da atividade de água no processo de desidratação osmótica a vácuo OD - PVOD a 5 e 25°C.....	123
Figura 4.29	Taxa de secagem vs tempo durante a pré-secagem de filés de Bonito....	124
Figura 4.30	Evolução da razão adimensional (X/X_0) vs tempo para os três blocos da pré-secagem e secagem.....	127
Figura 4.31	Filés de Bonito acondicionados na bandeja para os estudos da secagem.....	128
Figura 4.32	Cinética de secagem de filés de Bonito (<i>Sarda sarda</i>) Salgados PVOD e defumados para diferentes etapas de temperatura.....	128
Figura 4.33	Cinética de secagem de filés de Bonito (<i>Sarda sarda</i>) Salgados PVOD e defumados para o Bloco I.....	131
Figura 4.34	Cinética de secagem de filés de Bonito (<i>Sarda sarda</i>) Salgados PVOD e defumados para o Bloco II.....	132
Figura 4.35	Cinética de secagem de filés de Bonito (<i>Sarda sarda</i>) Salgados PVOD e defumados para o Bloco III.....	132
Figura 4.36a	Efeito das temperaturas sobre o coeficiente de difusividade nos tratamentos térmicos por etapas da secagem.....	133
Figura 4.36b	Efeito das temperaturas sobre o coeficiente de difusividade nos tratamentos térmicos por etapas da secagem.....	133
Figura 4.37	Perfis de temperatura das amostras e do ar durante a secagem de duas etapas.....	135
Figura 4.38	Perfis de temperatura das amostras durante a secagem de duas etapas...	137

Figura 4.39	Curva de letalidade térmica durante as etapas de secagem dos filés de bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	139
Figura 4.40	Isotermas de dessecção de Filés de Bonito (<i>Sarda sarda</i>).....	142
Figura 4.41	Curvas de Ln (a_w) versus 1/T baseadas na equação de Clausius-Clapeyron, para diferentes níveis de conteúdo de umidade.....	143
Figura 4.42	Calor isostérico em função do conteúdo de umidade do pescado salgado PVOD e defumado, de acordo com a equação de ajuste proposto neste trabalho.....	145
Figura 4.43	Curvas típica de tensão versus deformação para o filé de bonito (<i>Sarda sarda</i>): A - filé <i>in natura</i> , B -filé OD, C -filé PVOD, D -filé OD seco, E -filé PVOD seco.....	146
Figura 4.44	Valores de tensão e respectiva deformação para os diferentes produtos avaliados A,B.....	147
Figura 4.45	Curva típica de tensão versus deformação para o filé de bonito (<i>Sarda sarda</i>): A- filé <i>in natura</i> , B- filé <i>in natura</i> seco, C- filé PVOD seco, D- filé PVOD seco sem fumaça.....	149
Figura 4.46	Valores de tensão e respectiva deformação para os diferentes produtos avaliados A,B.....	149
Figura 4.47	Curvas médias de tensão versus tempo para os diferentes produtos avaliados.....	150
Figura 4.48	Tempo de relaxação e respectiva tensão residual para os diferentes produtos avaliados A,B.....	151
Figura 4.49	Curvas médias de tensão versus tempo para os diferentes produtos avaliados.....	151
Figura 4.50	Tempo de relaxação e respectiva tensão residual para os diferentes produtos avaliados A,B.....	152
Figura 4.51	Curvas típicas obtidas em ensaio de TPA para filés (A):OD secos e (B): PVOD secos.....	154
Figura 4.52	Histograma da avaliação de aceitação do filé de Bonito salgado PVOD com defumação líquida e seco.....	156
Figura 4.53	Histograma da intenção de compra do filé de Bonito seco, salgado PVOD e defumado.....	156

NOMENCLATURA

a_w	Atividade de água
a	Altura da amostra (m)
a^*	Intensidade da cor vermelha
A	Constante
A	Área de transferência de calor da interface (m^2)
A_1	Constantes de temperatura da primeira etapa de secagem (adimensional)
$A(t)$	Área (m^2) em função do tempo (s)
A_0	Área inicial da amostra (m^2);
A_1	Constantes de temperatura da primeira etapa de secagem (adimensional)
A_2	Constantes de temperatura da segunda etapa de secagem (adimensional)
B	Constante
b	Largura da amostra (m)
B_1	Constantes de temperatura da primeira etapa de secagem (adimensional)
B_2	Constantes de temperatura da segunda etapa de secagem (adimensional)
b^*	Intensidade da cor amarela
C	Constante
C_1	Constantes de temperatura da primeira etapa de secagem (adimensional)
C_2	Constantes de temperatura da segunda etapa de secagem (adimensional)
C^*	Valor croma
c	Comprimento da amostra (m)
c_p	Calor específico (J/kgK)
D	Diâmetro do capilar (m)
D_{ws}	Difusividade dos solutos na solução de água (m^2/s)
D_{ef}	Coefficiente da difusividade aparente (m^2/s)
D_{AB}	Difusividade de A em B (m^2/s)
D_1	Difusividade efetiva da primeira etapa de secagem (m^2/s)
D_2	Difusividade efetiva da segunda etapa de secagem (m^2/s)
D_o	Constante de Arrhenius
E_a	Energia de ativação (kJ/mol)
$F(t)$	Força (N) em função do tempo t (s)
h_c	Coefficiente de transferência de calor (W/m^2K)
H_0	Altura inicial da amostra (m);
$H(t)$	Altura da amostra (m) em função do tempo (s)
H^*	Valor de tom
j_M	Fator de transferência de massa
j_H	Fator de transferência de calor
K	Parâmetro cinético do Mecanismo Hidrodinâmico da equação 2.42
K	Constante da equação 2.48

K_1	Constante adimensional da equação 3.13
K_1	Constante de Page da 1 ^o etapa de secagem (adimensional) da equação 3.17
K_2	Coefficiente cinético ($s^{0.5}$) da equação 3.13
K_2	Constantes de Page da 2 ^o etapa de secagem (adimensional) da equação 3.18
K_M	Coefficiente de transferência de massa (kg/m^2s)
k	Condutividade térmica (W/mK)
L^*	Luminosidade
l	Semi-espessura da amostra (m)
L	Espessura do filé de pescado (m)
m	Molalidade
m_0	Peso inicial da amostra (g)
m_t	Peso da amostra (g) tratada osmoticamente ao tempo t
m_f	Peso final da amostra depois do tratamento (g)
m_{eq}	Massa da amostra quando atingido o equilíbrio (g)
m_s	Massa seca da amostra (g)
MRE	Erro relativo medio (%)
N	Constante
n_1	Constantes de Page da 1 ^o etapa de secagem (adimensional)
n_2	Constantes de Page da 2 ^o etapa de secagem (adimensional)
P	Pressão (N/m^2) da equação 2.2
p	Pressão de vapor de água que exerce a água do alimento na interface sólido-gas (Pa)
p^o	Pressão de vapor de água pura (Pa)
p_i	Pressão interna no poro (Pa)
P_{if}	Pressão do gás para quando $t = t_j$
P_{if1}	Pressão do gás para quando $t = t_{j+1}$
$P1$	Pressão de trabalho (Pa)
$P2$	Pressão atmosférica (Pa)
P_C	Pressão do capilar (Pa)
P_r	Numero de Prandtl
P_r	Pressão capilar reduzida (adimensional) da equação 2.13
Q_{ST}	Calor isostérico (kJ/kg)
r	Razão aparente de compressão (adimensional)
R	Constante universal dos gases
R	Razão atual de compressão (adimensional) da equação 2.14
Re	Numero de Reynolds
r_i	Calor latente de evaporação a temperatura da interface (kJ/kg_{H_2O})
s	Fração mássica do sólido seco em base úmida
S_C	Numero de Schmidt
S_r	Tensão residual

S_t	Numero de Staton
T	Temperatura média (°C) da equação 2.45
T	Temperatura absoluta(K) da equação 4.9
T_R	Temperatura de referência
T	Temperatura absoluta do sistema em equilíbrio (K)
t	Temperatura (°C) das equações 2.49 e 2.50
t	Tempo (s) da equação 2.41
t_i	Temperatura da interface (°C)
TPA	Análise de perfil de textura
V	Volume (m ³)
\bar{V}	Volume parcial molar da água (m ³ /mol)
V_{oc}	Volume do líquido penetrado (cm ³)
V_m	Volume da amostra de bonito (cm ³)
v	Velocidade (m/s)
v_{g_0}	O volume de gás dentro do poro a $t = 0$
v_0	O volume da amostra em $t = t_0$
x_0	Umidade inicial (kg_{H_2O} / kg_{SS})
X_t	Umidade no tempo t (kg_{H_2O} / kg_{SS})
X	Fração do volume do poro ocupado pela solução da impregnação, da equação 3.28
X_e	Umidade de equilíbrio das equações 2.47, 2.48, 2.49 e 2.50
x_C	Deformação do sólido da matriz
x_v	Volume de líquido penetrado por HDM
x_e	Umidade de equilíbrio do produto (kg água/ kg sólido seco) das equações 3.20, 3.21 e 3.22
x_{eq}	Umidade de equilíbrio em base seca (kg água/ kg sólido seco) da equação 3.32
X_m	Conteúdo de umidade da monocamada (kg água/ kg sólido seco)
x_{so}	Conteúdo de sólidos solúveis (cloreto de sódio) da amostra inicial (g NaCl/ g _{amostra})
x_{st}	Conteúdo de sólidos solúveis (cloreto de sódio) da amostra tratada a um tempo t (g NaCl/g _{amostra})
x_{wo}	Conteúdo inicial de umidade da amostra ($g_{H_2O} / g_{amostra}$)
x_{wt}	Conteúdo de umidade da amostra tratada a um tempo t ($g_{H_2O} / g_{amostra}$)
x^w	Fração mássica de água (kg/kg)
x^{ST}	Fração mássica de sólidos totais (kg/kg)
$x(\vartheta)$	Conteúdo de umidade no tempo (ϑ), em base seca (kg_{H_2O} / kg_{SS})
x_{e_1}	Conteúdo de umidade de equilíbrio da 1ª etapa em base seca (kg_{H_2O} / kg_{SS})
x_{e_2}	Conteúdo de umidade de equilíbrio da 2ª etapa em base seca (kg_{H_2O} / kg_{SS})
X_V	Fração volumétrica do poro ocupado pelo líquido
Y	Força impulsora adimensional

Y_s	Força impulsora adimensional para o soluto
Y_t^w	Força impulsora adimensional na fase líquida do alimento para a água no tempo t
y^w	Fração mássica da água na solução osmótica
Y_t^{ST}	Força reduzida de impulso na fase líquida do alimento para sólidos totais no tempo t
z_e^w	Fração mássica da água na fase líquida do alimento em equilíbrio com a solução osmótica
z^j	Fração mássica do componente j na fase líquida do alimento
Z	Valor relacionado à sensibilidade da bactéria ao calor
Z_{st}	Fração mássica dos sólidos solúveis no tempo t
Z_{se}	Fração mássica dos sólidos solúveis no equilíbrio
Z_{so}	Fração mássica dos sólidos solúveis para $t = 0$
Z_{wt}	Fração mássica da água no tempo t
Z_{we}	Fração mássica da água no equilíbrio
Z_{wo}	Fração mássica da água para $t = 0$
Z^{NaCl}	Fração de cloreto de sódio na fase aquosa do alimento

Índices superiores

$j = 1 = w$	Água
j	Componentes do alimento ($j = 1, 2, \dots, n$)
o	Massa total
S_j	Sólidos j ($2, \dots, n$)
ST	Sólidos totais

Índices inferiores

FLP	Fração líquida do alimento
HDM	Mecanismo hidrodinâmico
msi	Matéria seca inicial (g)
o	Valores iniciais ($t = 0$)
PD	Pseudo-difusão
ss	Sólidos secos
t	Valor no tempo t

Letras gregas

ρ	Densidade (kg/m^3)
ρ_{os}	Densidade da solução osmótica (kg/m^3)
ρ_{solc}	Densidade da solução isotônica (kg/m^3)
ϕ	Coefficiente osmótico (adimensional)
τ	Tempo de relaxação (min)

τ	Tortuosidade dos poros no sólido do alimento
σ_0	Tensão inicial (Pa)
σ_t	Tensão (Pa) em função do tempo (s)
σ_H	Tensão de Hencky (Pa)
σ	Tensão superficial (N/m)
ε_H	Deformação (%)
ε_e	Porosidade efetiva
ε	Erro aleatório
ν	Numero de íons
ϑ	Tempo (s)
ϑ_1	Tempo da finalização da 1 ^o etapa e começo da 2 ^o etapa (min)
ϑ	Tempo de secagem da 1 ^o etapa de secagem (min)
ϑ^*	Tempo de secagem da 2 ^o etapa de secagem (min)
μ	Viscosidade dinâmica (kg/ms)
μ	Potencial químico da equação 2.1 e 2.2
ψ	Potencial matricial(N/m ²)
γ	Deformação relativa da amostra (m ³ da amostra deformada/m ³ da amostra a t = 0)
γ	Modulo de tensão de relaxação (m ³ /m ³) da equação 2.16

RESUMO

O bonito (*Sarda sarda*) é um alimento bem comum na dieta alimentar no litoral brasileiro ainda pouco explorado industrialmente e usado exclusivamente para a indústria do enlatado. O objetivo deste trabalho foi estudar os mecanismos combinados de desidratação osmótica a vácuo, defumação líquida e secagem, avaliando os parâmetros do processamento da desidratação osmótica a vácuo mediante a técnica de superfície de resposta e tratar de buscar uma alternativa de aplicação de uma nova tecnologia em contraposição às técnicas tradicionais de produção de produtos curados que melhorem ditos processos. Tem-se verificado recentemente que a pressão é um parâmetro importante a ser levado em consideração no processo de desidratação osmótica. A velocidade de transferência de massa durante a desidratação osmótica do alimento aumenta em condições de vácuo quando comparado à pressão atmosférica. Isto permite uma redução do tempo de processamento e uma diminuição dos custos energéticos. Tomando em consideração essa vantagem tecnológica, neste trabalho se projetou e construiu um desidratador osmótico por pulso de vácuo. Na salga estudou-se a aplicação de vácuo por pulso empregando uma solução de salmoura, seguida da aplicação de fumaça líquida e secagem. Na desidratação osmótica por pulso de vácuo (PVOD) determinou-se as condições ótimas de processamento, as quais foram: tempo de pulso de 10 minutos, vazão de recirculação da salmoura de $2,5\text{m}^3/\text{h}$, altura da solução osmótica sobre as bandejas de 4cm, temperatura da solução osmótica de 5°C , pressão de vácuo no sistema de 150mbar, e tempo de processamento de 60 minutos para atingir o valor de concentração de NaCl de 2,9% NaCl no filé de peixe desidratado. Analisou-se a curva de evolução do sal na desidratação osmótica por pulso de vácuo (PVOD) sendo a difusividade efetiva do cloreto (D_{ef}) $9,46 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, com um valor da difusividade efetiva de cloretos de $8,55 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ obtida nas mesmas condições sem a aplicação de vácuo (OD). Para a aplicação da fumaça líquida por aspersão usou-se uma concentração de 40% com um tempo de aplicação de 30 segundos. A etapa da pré-secagem determinou-se para um tempo de 40 minutos a uma temperatura de 30°C empregando uma velocidade de ar neste período de 0,5m/s. Os coeficientes individuais de transferência de calor e massa obtidos durante a pré-secagem com comportamento a taxa de secagem constante foram: $h_c = 26,04 \text{W}/\text{m}^2\text{K}$ e de $K_M = 0,026 \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{sm}^2 \Delta x$. O estudo da cinética de secagem foi realizado de acordo com o estabelecimento das condições desse processo. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Fick e Page, sendo este o que apresentou melhor ajuste, podendo ser utilizado para a predição da cinética de secagem do Bonito salgado e defumado. Os valores da difusividade efetiva para o processo de secagem para as temperaturas das primeiras etapas de 40, 50 e 60°C foram da ordem de $1,25 \cdot 10^{-10}$, $1,45 \cdot 10^{-10}$ e $1,85 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$; e para as segundas etapas de 60, 70 e 80°C foram da ordem de $0,96 \cdot 10^{-10}$, $1,25 \cdot 10^{-10}$ e $1,75 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$, valores que são concordantes aos reportados na literatura. Dos modelos usados para o ajuste das isotermas de dessorção, o que melhor se adapta aos resultados experimentais é o modelo de GAB. Nos processos PVOD e OD não ocorreu significativa alteração na tensão de ruptura, tempo de relaxação, tensão residual e TPA. A análise sensorial do produto seco salgado (PVOD) e defumado obtido nos três blocos do estabelecimento das condições de secagem, demonstraram que não houve diferença significativa ($P > 0.05$) no grau de aceitação. A análise microbiológica encontra-se de acordo com os padrões estabelecidos com a legislação Brasileira, o que garante as boas praticas de fabricação e o controle das variáveis de processamento durante os ensaios experimentais.

Palavras-chave: Difusividade efetiva. Isotermas. Modelagem. Parâmetros viscoelásticos. Metodologia de superfície de resposta.

ABSTRACT

The Atlantic bonito (*Sarda sarda*) is a food common good in the alimentary diet in the Brazilian coast still little explored and industrially used exclusively for the canning industry. The objective of this work was to study the combined mechanisms of vacuum osmotic dehydration, liquid smoking and drying, evaluating the parameters of the processing of vacuum osmotic dehydration by means of the technique of methodology surface response and to treat to search an alternative of application of a new technology in contracts position to the traditional techniques of production of cured products that improve said processes. Recently, in some results were verified that a pressure is an important parameter to carry out in consideration in osmotic dehydration process. The kinetics of osmotic dehydration under vacuum is quicker than at atmospheric pressure, it allow the reduction of process time and diminishing energy cost. To take in consideration of this technological advantage, in this project was designed and constructed a equipment of Pulsed Vacuum Osmotic Dehydration. In application of vacuum for salting process was studied using a pickling brine solution, followed of the application of liquid smoke and drying. In the pulsed vacuum osmotic dehydration (PVOD) was determined optimum condition of processing which were: time of pulse of 10 minutes, outflow of recirculation of the pickling brine of 2.5m³/h, height of the osmotic solution on the trays of 4cm, temperature of the osmotic solution of 5°C, pressure of vacuum in the system of 150mbar, and time of processing of 60 minutes to reach the value of concentration of NaCl of approximately 2,9% in the file of dehydrated fish. Evolution of the salt in this process was analyzed, the value of effective diffusivity (NaCl) were $9,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, in comparison with $8,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ of effective diffusivity of the salt in the same conditions without the vacuum application (OD). For the application of the liquid smoke for aspersion was used a concentration of 40% with a time of application of 30 seconds. The stage of the previously-drying was determined for a time of 40 minutes to a temperature of 30°C using a air speed in this period of 0.5m/s. The individual coefficients of transference of heat and mass obtained during previously-drying with behavior the tax of constant drying were: $h_c = 26,04 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ and $K_M = 0,026 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{sm}^2 \Delta x$. The study of the drying kinetic was carried out through an establishment conditions of this process. The experimental data had been adjusted to the Fick and Page's models, being page's model presented adjustment better, being able to be used for the prediction of the drying kinetic of salting and smoked Atlantic bonito. The values of the effective diffusivity in the drying process for the temperatures of the first stages of 40, 50 and 60°C had been of the order of 1,25, 1,45 and $1,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ respectively; and for the second stages of 60, 70 and 80°C had been of the order of: 0,96, 1,25 and $1,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ respectively, these values are concordant to the reported ones in the literature. The sorption isotherms have been determining using a static gravimetric method and then fitted by literature's equations, the GAB model was successfully used to modeling the experimental data. In processes PVOD and OD significant alteration in the breaking strength does not occur: Relaxation time, Stress relaxation, Residual force and TPA. Sensorial analyses of the salty (PVOD) dry and cured product obtained in the three blocks of the establishment of the drying conditions, demonstrated that it did not have significant ($p > 0,05$) difference in the acceptance degree. Microbiological analyses in agreement the Brazilian legislation what it guarantees good practice of manufacture and the control of variables processing during the experimental assays.

Keywords: Effective diffusivity. Isotherms. Modelling. Viscoelastic parameters. Response surface methodology.

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Com aproximadamente 170 milhões de habitantes em 2000 (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2001) e mantendo a taxa de crescimento de 2,2% ao ano, o Brasil terá no ano 2010 entre 205 a 212 milhões de habitantes, necessitando de maior produção de alimentos e melhores tecnologias de conservação.

Do ponto de vista nutricional, a importância do pescado está baseada em seu conteúdo de proteínas de alto valor biológico, vitaminas, principalmente A e D, e na qualidade da fração lipídica, rica em ácidos graxos insaturados e baixo teor de colesterol.

Segundo a FAO (2005), a produção pesqueira no Brasil no ano de 2001 foi de 1.034.088 toneladas, dos quais para pescado congelado ou resfriado foi de 328.091 toneladas; de pescado salgado ou em salmoura e defumado, 48.000 toneladas; de conservas de pescado em geral, 27.740 toneladas e de crustáceos e moluscos congelados, 1.232 toneladas.

O Brasil possui grande potencial pesqueiro, com enorme diversidade em espécies marinhas, porém a situação do setor brasileiro está distante do ideal. A infra-estrutura de distribuição é inadequada, com excesso de intermediários, predominância da pesca artesanal, dificuldade de manter estoques reguladores de pesca industrial, falta de campanhas que estimulem o consumo e pouca diversidade dos produtos industriais (AMARAL, 2000).

O peixe é um alimento altamente perecível, porque apresenta já no momento da captura, uma microflora natural potencialmente deterioradora, além de possuir grande quantidade de água em sua composição.

Existem vários processos de preservação de alimentos baseados na redução da água disponível para os microorganismos e reações químicas. É sabido que a estabilidade e a segurança dos alimentos melhoram se a atividade de água decresce. Dentre os métodos

comuns para o decréscimo de a_w de alimentos, estão a desidratação / secagem, e a salga (LEWICKI & LENART, 1995).

A salga é uma das técnicas mais antigas e fáceis para se conservar peixe (LESSI, 1995).

Basicamente, existem dois processos de salga utilizados no processamento de peixe salgado desidratado: a salga seca, que consiste na aplicação de sal sobre o músculo, e a salga úmida, que é feita com o uso de salmoura. Este segundo processo tem despertado o interesse industrial, por permitir fácil controle, implicando em produtos de melhor qualidade. Esse processo é conhecido classicamente como desidratação osmótica, mas existem correntes utilizando o nome de desidratação e impregnação por imersão (COLLIGNAN & RAOULT-WACK, 1994).

A utilização do processo de desidratação osmótica como pré-tratamento à secagem em ar quente tem sido sugerido por diversos pesquisadores, de forma a diminuir o tempo de residência do produto no secador. Esta diminuição permite a redução da demanda energética do processo e dos prejuízos à qualidade do produto final, diferentemente do emprego apenas da secagem, devido à longa exposição do produto a altas temperaturas (PONTING, 1996; TORREGGIANI, 1993).

A desidratação osmótica a vácuo como método de conservação de alimentos ainda é pouco explorada em carnes e filés de peixes, diferentemente do que ocorre com frutos e vegetais em geral.

A tecnologia de desidratação osmótica a vácuo por pulsos (PVOD: pulsed vacuum osmotic dehydration) possibilitou o uso de baixas temperaturas, bem como a obtenção de alta taxa de remoção de água, eliminando os problemas devido às altas temperaturas na qualidade das frutas desidratadas, permitindo a utilização de menor volume de agente osmótico e menor tempo de processo (FITO, 1994; SHI & FITO, 1993).

Em função da estrutura porosa de alguns alimentos e da existência do gás ocluido nesta, FITO & PASTOR (1994) explicam o mecanismo de impregnação dos sólidos da solução osmótica por efeito do vácuo aplicado ao sistema alimentício. Ao submeter o produto, imerso em um líquido, a pressões subatmosféricas, o gás ocluido sofre em um primeiro instante uma expansão para tratar de equilibrar-se com a pressão imposta ao sistema, o que implica por uma parte, na saída dos gases da estrutura porosa e por outra, quando cessa essa pressão negativa, se produz a entrada da solução osmótica, como conseqüência do gradiente de pressões que vão atuar como a força impulsora e que fará com que os espaços intracelulares se encham parcialmente de líquido. Este mecanismo atuante foi denominado Mecanismo hidrodinâmico (HDM) e os autores propõem um enfoque ou aproximação teórica desse mecanismo.

A defumação era originalmente um método de conservação de alimentos, mas com o desenvolvimento rápido de novas tecnologias, a importância da defumação como método de conservação tem declinado, restringindo suas funções a produzir aroma, sabor e coloração desejada pelo consumidor. A ação preservadora deve-se aos efeitos combinados da salga, cocção e secagem. A fumaça líquida é atualmente a melhor forma de produzir alimentos defumados com melhor uniformidade e maior praticidade, além de ser mais higiênico. O uso da fumaça líquida elimina também a presença de altos níveis de elementos cancerígenos nos produtos defumados (ADICON, 1994).

O pescado salgado defumado desidratado é um produto alimentício de grande demanda em diversas partes do mundo, sendo considerado um produto nobre, de alto valor agregado. De modo geral, esses produtos não necessitam de refrigeração para a sua conservação, uma vez que possuem baixa atividade de água, o que implica em redução nos custos de transporte e de armazenamento.

O uso de novas tecnologias permite cada vez mais que os produtos marinhos sejam diversificados, acompanhando as tendências atuais mundiais de alimentos prontos e de fácil preparo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo desta tese foi estudar a cinética de transferência de massa e as condições de equilíbrio dos processos de desidratação osmótica a vácuo, defumação líquida e secagem de filés de Bonito (*Sarda sarda*).

1.2.2 Objetivos Específicos

Especificamente pretendeu-se atingir os seguintes objetivos:

1. Desenvolver um produto por um processo combinado de desidratação osmótica à vácuo, defumação líquida e secagem;
2. Selecionar a melhor condição, baseado nas respostas da metodologia de superfície resposta, de desidratação osmótica por pulso de vácuo, para uso nos processos subsequentes;
3. Estudar a cinética das operações de desidratação osmótica por pulsos de vácuo (PVOD) com o objetivo de determinar os coeficientes de difusividade aparente de cloreto de sódio no músculo de peixe para prever os tempos de salga nestes processos;
4. Estudar a cinética da secagem por ar quente com o objetivo de calcular os coeficientes individuais de transporte, importantes para a predição dos tempos de secagem e para o projeto de equipamentos;
5. Estudar os parâmetros viscoelásticos do produto nas diferentes etapas de fabricação;
6. Estabelecer as isotermas de dessecamento do produto final. Estes dados são muito importantes para definir as condições de armazenamento e escolher de forma adequada os tipos de embalagens a ser empregados.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sobre a matéria-prima

A *Sarda sarda* (FISHBASE, 2001) pertence à Família: *Scombridae* (Mackerel, Tunas, Bonitos); ordem: *Perciformes*; Classe: Actinopterygii. Apresenta a boca moderadamente larga, corpo robusto, presença de nadadeiras dorsais e presença de listras e manchas (Fig.2.1). É epilágica, nerítica e as espécies pequenas formam parte dos estuários. É sabido sobre seu canibalismo, que os adultos alimentam-se de pequenos peixes, invertebrados. Alcança um tamanho de 91,4cm, um peso máximo de 8,3kg e a idade máxima reportada é de 5 anos. Crescem em clima tropical e subtropical; 12-27°C; 65°N-40°S. Tem área de desova entre os paralelos 33°30'S e 36°S, incluindo o litoral do estado do Rio Grande do Sul, até o litoral do Estado do Rio de Janeiro.

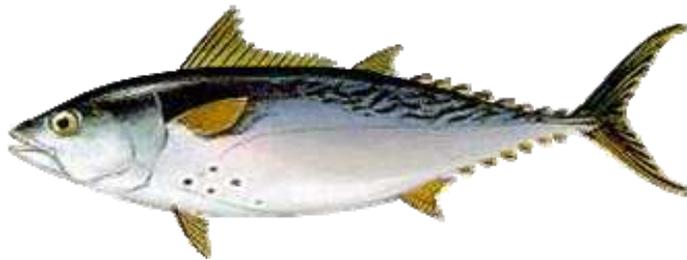


Figura 2.1 Bonito (*Sarda sarda*)

O peixe capturado é utilizado em estado fresco, seco-salgado, defumado, em conserva ou congelado. É uma potencial matéria prima para a indústria pesqueira.

Como todo pescado, o Bonito é um peixe suscetível ao processo de deterioração. Inúmeros fatores contribuem para isso: rápida ação destrutiva das enzimas, a oxidação dos lipídeos, o pH elevado, a elevada atividade de água e os teores acentuados de substâncias nitrogenadas não protéicas (FAO, 2002). Nestas condições, torna-se de crítica importância a adoção de medidas que assegurem sua perfeita conservação imediatamente após a captura.

Secar, salgar e defumar são processos que podem ser usados em várias combinações, para produzir uma variedade de produtos de peixe com um longo período de conservação

necessário para o transporte e a distribuição. Tais métodos combinados baseiam-se também na redução do conteúdo de água. A salga em uma solução de salmoura é ideal para peixes oleosos, podem ser empregados em arenques, sardinhas, anchovas, cavalas, bonitos, especialmente se os líquidos cobrem rapidamente o peixe, para impedir a rancidez, excluindo o ar. Com este método pode-se obter uma concentração mais uniforme, sendo a qualidade do produto menos variável (FAO, 2002).

Os valores nutricionais dos alimentos preparados com peixes e carnes vermelhas são comparáveis. O peixe Bonito apresenta valores energéticos e conteúdos de proteínas, vitaminas e minerais que são importantes em relação a outras fontes alimentícias. Assim na tabela 2.1 (FAO, 2004), se apresenta a composição de alguns alimentos e sua comparação à composição do Bonito.

Tabela 2.1 Composição de alguns alimentos (A soma dos componentes proximais se tem ajustado a 100 por cada 100g de porção comestível ou 100 ml.)

Nome	Carne de vaca	Leite de vaca integral fresco e fluido	Ovo "in natura" (*)	Bonito fresco (<i>Sarda sarda</i>)
Água (g)	75,9	87,8	68,9	70,6
Proteína (g)	21,3	3,1	13,05	23,4
Gordura(g)	1,6	3,5	13,95	4,2
Cinzas (g)	1,1	0,7	1,25	1,5
Fibra dietética (g)	0	0	0	0
Carboidratos totais (g)	0,1	4,9	2,85	0,3
Energia (kcal)	100	64	189,15	133
Cálcio (mg)	16	106	--	28
Fósforo (mg)	208	94	--	258
Ferro (mg)	3,4	1,3	--	0,7
Tiamina (mg)	0,03	0,05	--	0,01
Riboflavina (mg)	0,13	0,2	--	0,07
Niacina (mg)	6,8	0,1	--	12,8

*valor médio da clara e gema de ovo cru de galinha.

Fonte: FAO (2004)

O valor tecnológico do peixe como matéria – prima para processamento, refere-se à porção utilizável e/ou comestível e não comestível do peixe, sendo que esta razão depende da espécie. É mais favorável na família de Salmonidos, equivalente a uma quantidade de 75% de peso. Para a maioria das espécies, este parâmetro está na faixa 50 a 60% (FAO, 2002).

2.1.1 Situação nacional e internacional da matéria-prima

Segundo a FAO (2002), em 1993 a produção pesqueira mundial foi da ordem de 101.417.500 toneladas, sendo 84.249.000 t de origem marinha e 17.168.500 t de origem continental, sendo a China, o Peru, o Japão e o Chile os principais países em captura total de pescado. As estimativas de produção brasileira para 1993 foram de 780 mil t, sendo 215 mil t da água continental e 565 mil t de água marinha, o que colocou o País na 24^a posição mundial de captura de pescado.

Entre 1975 e 1979 a produção de pescado marítimo no Brasil chegou a 731 mil toneladas ao ano. Depois caiu gradativamente até retomar o crescimento em 1983, mantendo a curva ascendente até 1989, quando sofreu nova crise e acabou por estabilizar-se nos anos 90 (FISHBASE, 2001).

O consumo per capita no Brasil é de 6,4 kg/ano. Isso significa 11 vezes menos que no Japão, que é de 71,9 kg/ano; 10 vezes menos que em Portugal, que é 60,2 kg/ano, e inferior ao da Noruega, de 41,1 e da Espanha, de 37,7 kg/ano. No entanto, os dados revelam que na Amazônia o consumo per capita é de 55 kg/ano, superando as médias espanhola e norueguesa, chegando bem perto de um grande consumidor, como Portugal, onde o pescado representa 7,5% de toda a produção de alimentos, sendo atualmente a quinta fonte de alimentos, perdendo apenas para o arroz, produtos florestais, leite e trigo.

A produção Pesqueira marinha do Estado de São Paulo, em relação ao bonito (*Sarda sarda*) durante os anos 1998 e 1999 foi respectivamente de 217,20 e 471,21t. (INSTITUTO DE PESCA S.P., 2001).

Na tabela 2.2 se apresenta uma série histórica da captura de algumas espécies. Como se pode observar, o grupo formado por Atuns/bonitos/agulha, tem experimentado um aumento importante nesse período.

Tabela 2.2 Produção mundial ($\times 10^3 t$) de captura por grupos de algumas espécies.

Grupo	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Bacalhau/ Merluza/ Eglefinos	10 374 843	10 334 159	9 336 945	8 672 406	9 251 025	8 389 732	9 309 221
Arenques/ Sardinhas/ Anchovas	21 737 563	16 671 388	22 648 353	24 996 259	20 600 655	22 325 080	18 940 308
Atuns/ Bonitos/ agulhas	5 178 110	5 749 940	5 942 317	5 821 655	5 717 840	6 070 307	6 309 876

Fonte: FAO (2005)

Na tabela 2.3 se apresenta a utilização da produção pesqueira mundial, com uma produção estável em relação aos produtos curados (secos, salgados, defumados, etc).

Na tabela 2.4 se apresenta a produção de pesca por país de uma média de três anos 1999-2001, tendo em conta o uso não alimentar, importações, exportações, subministro alimentar, população e o consumo per capita.

Na tabela 2.5 (FAO, 2005) se apresenta a estimativa do valor por grupos de espécies correspondente à parcela de pesca de captura mundial, podendo-se observar que os preços destes produtos têm aumentado de forma sustentável durante este período.

Tabela 2.3 Utilização da produção pesqueira mundial ($\times 10^3 t$)

Utilização (peso em vivo)	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Total mundial da produção pesqueira	122 886	118 090	127 110	130 957	130 627	132 993	132 524
Para consumo humano	91 719	93 482	95 295	96 716	99 521	100 639	104 247
Fresco	46 872	48 454	49 969	50 819	52 300	52 491	54 345
Congelado	25 011	24 774	24 837	25 215	26 214	26 974	28 076
Curado	8 867	9 676	9 700	9 646	9 917	9 686	9 832
Em conserva	10 969	10 579	10 778	11 036	11 091	11 487	11 994
Para outros fins	31 167	24 608	31 815	34 241	31 106	32 354	28 277
Redução	25 973	19 645	25 679	27 675	24 005	25 334	21 377
Usos vários	5 194	4 962	6 136	6 566	7 101	7 020	6 900

Fonte: FAO (2005)

Tabela 2.4 Consumo aparente médio de pescado e produtos da pesca dos anos: 1999-2001.

País	Produção	Usos não-	Importações	Exportações	Subministro	População (milhares)	Subministro por pessoa (kg/ano)
		alimentario	<toneladas em peso vivo>				
BRASIL	922 658	60 635	305 536	76 295	1 110 313	171 795	6,5
CHINA	42 881 720	8 286 151	1 924 279	3 576 505	32 947 400	1 282 320	25,7
PERÚ	9 032 601	8 302 807	34 701	246 786	521 716	25 950	20,1
JAPÃO	5 736 261	1 399 142	4 348 160	290 547	8 394 732	127 024	66,1
CHILE	4 793 243	3 558 506	27 846	1 075 165	233 160	15 223	15,3
PORTUGAL	202 958	15 021	514 088	127 594	574 535	10 015	57,4
NORUEGA	3 165 862	1 100 534	421 729	2 280 929	223 805	4 473	50
USA	5 269 104	1 053 699	3 217 755	1 394 450	6 069 375	285 001	21,3
ESPAÑA	1 415 244	259 940	1 639 331	1 012 034	1 788 705	40 744	43,9

Fonte: FAO (2005)

Tabela 2.5 Estimativa do valor por grupos de espécies

Grupo de espécies	conceito	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Bacalhau/	10 ³ t	8 064	7 545	6 638	5 990	6 182	5 813	6 053
Merluza/	US\$/t	1 014	984	1 017	1 000	970	990	985
Eglefinos	US\$.10 ³	8 177	7 421	6 751	5 990	5 997	5 755	5 962
Arenques/	10 ³ t	11 047	11 162	10 558	10 661	10 804	10 438	10 651
Sardinhas/	US\$/t	241	230	256	240	250	266	264
Anchovas	US\$.10 ³	2 662	2 567	2 711	2 559	2 701	2 777	2 812
Atuns/	10 ³ t	5 178	5 750	5 942	5 822	5 718	6 070	6 310
Bonitos/	US\$/t	1 558	1 480	1 467	1 450	1 430	1 425	1 400
Agulhas	US\$.10 ³	8 065	8 508	8 717	8 441	8 177	8 650	8 834

Fonte: FAO (2005)

Resumindo, de acordo com a informação econômica disponível, fica evidente que o mercado de produtos secos, salgados e defumados permanece relativamente estacionário nos últimos anos e que precisa ser estimulado. O uso de tecnologias adequadas e o desenvolvimento de produtos de alta qualidade que sejam adequados às exigências do consumidor moderno deve contribuir para este aumento.

2.2 Antecedentes Tecnológicos - Processo de fabricação de pescados secos salgados e defumados

2.2.1 Salga

Podem-se obter produtos curados que chegam a durar semanas, meses ou anos, e para isso é necessário levar em consideração vários fatores como: tipo e qualidade do pescado, manuseio, temperatura de conservação, embalagem, etc (PINHEIRO, 1995).

A salga de pescado é um dos métodos mais antigos usados para preservar este tipo de produto. Tradicionalmente tem-se usado níveis altos de sal, sejam em pescado salgado ou pescado defumado, com o objetivo de reduzir a atividade de água (a_w) e estabilizar o produto do ponto de vista microbiano. Além do efeito na a_w , o cloreto de sódio também exerce efeitos nocivos para os microorganismos, dentre os quais pode-se mencionar:

- Ao se ionizar, o sal libera íons cloretos de caráter tóxico para os microorganismos;
- Redução da solubilidade do oxigênio nas soluções;
- Maior sensibilidade das células ao CO_2 ;
- Interferências na atividade das enzimas proteolíticas.

Não obstante, atualmente, em função da maior disponibilidade de redes de frio, nos países desenvolvidos tende-se fundamentalmente a usar a salga e a defumação no desenvolvimento de sabores e aromas característicos destes tipos de produtos, sendo recomendável usar níveis menores de sal.

2.2.1.1 Métodos de salga segundo o contato sal-produto

Tradicionalmente se distinguem três métodos de salga de pescado (PIGOTT & TUCKER, 1990):

2.2.1.1.1 Salga a seco ou em pilha seca

Caracteriza-se pelo uso de sal cristalizado, que se aplica diretamente sobre a superfície do pescado, em quantidade suficiente como para que as peças fiquem cobertas pelo sal.

Como consequência do gradiente osmótico a água se difunde ao exterior do músculo e por outro lado, produz um fenômeno de contra-difusão de soluto (Cl^-) em sentido inverso.

BOERI et al (1982), em um trabalho realizado com merluza, encontrou uma maior incidência na rancidez oxidativa por este método, em comparação com a salga úmida. Provavelmente isto se deva ao fato de, em termos gerais, os halogênios catalisarem este tipo de reações, sobretudo considerando que neste caso o produto está mais exposto ao oxigênio do

que no método úmido. O método a seco é usado normalmente na salga de arenques em barris e bacalhau.

2.2.1.1.2 Salga úmida ou salga por salmoura

Neste processo coloca-se o pescado em uma solução de salmoura preparada previamente. Usa-se fundamentalmente em produtos que necessitam de uma salga bem baixa ou ligeira. Uma desvantagem deste método é a diminuição da concentração original da salmoura, como consequência da difusão de água do produto, diluindo a salmoura. O propósito deste tipo de salga por imersão para salgar o peixe é manter o produto fora do contato com o ar atmosférico, devido às limitações da quantidade de rancificação que poderia desenvolver. Este é um método preferido para a salga de peixes gordurosos (REGENSTEIN & REGENSTEIN, 1991).

2.2.1.1.3 Sistema misto

Este método consiste em usar primeiro uma técnica de salga e posteriormente introduzir o produto em salmoura. Desta maneira, o sal fica aderido à superfície do pescado previne a diluição da salmoura; dissolve-se na água proveniente do pescado, formando-se uma quantidade adicional de salmoura, sem provocar a diluição.

2.2.1.2 Método de salga segundo a temperatura em que se realiza o processo

Desde o ponto de vista da temperatura na qual se realiza o processo, distinguem-se três procedimentos:

2.2.1.2.1 Salga a temperatura ambiente

Com este sistema, como seu nome indica, não se efetua um resfriamento artificial do pescado. Aplica-se fundamentalmente durante os meses frios do ano.

2.2.1.2.2 Salga com resfriamento

Neste caso o pescado é salgado depois de ser submetido a um resfriamento, em temperaturas entre 0°C e 5°C. Este resfriamento aplica-se para deter os processos de autólise e decomposição bacteriana no tecido muscular do pescado. Desta maneira, mantem-se uma boa

qualidade da matéria-prima durante a preservação com sal. Este processo é usado especialmente em regiões com temperaturas altas, o que normalmente implica também altas temperaturas de água nos lugares de captura.

2.2.1.2.3 Salga a frio

Neste método, o pescado é congelado previamente, com a finalidade de prevenir a contaminação na camada interior do músculo. Desta forma, podem-se processar lentamente pescados gordurosos de grande tamanho. O pescado congelado é embalado em caixas e a salga realiza-se pelo método a seco, ou bem utilizando uma mistura dos métodos anteriormente descritos.

Este método atua mais rapidamente do que a salga simples, já que o sal penetra gradualmente no tecido muscular, em função do grau de descongelamento do músculo. Este método usa-se fundamentalmente para a salga de arenques de grande tamanho, de 1,5kg de peso médio e com 20% de gordura.

2.2.2 Transferência de massa durante a salga

A desidratação osmótica de peixe foi estudada por POLIGNÉ & COLLIGNAN (2000) que trabalhando com filés de anchoveta, submeteram-nos simultaneamente à salga e imersão em ácido acético, glucônico e uma mistura de ácido acético e glucônico. O processo foi otimizado para obter as mesmas características em termos de conteúdo de sal e pH. Também se avaliou a influência do tipo de ácido sobre a qualidade microbiológica e físico-química do produto, depois de condimentado e ao longo da estocagem.

A cinética da desidratação do salmão cultivado foi realizada, usando uma solução de 20% NaCl (p/v) a 10°C onde foi aplicado um modelo de diferenças finitas para determinar a difusividade do sal e simular a infusão de sal no músculo do salmão (DIHUI & JUMING , 2000). Os autores encontraram que os valores preditos são adequados para descrever as curvas cinéticas de ganhos de sal.

Alguns fenômenos de transferência de massa durante a desidratação osmótica da enguia foram estudados por CARDENAS (2001) usando soluções misturadas de cloreto de

sódio (entre 50 e 350g por kg de água) e xarope de glicose (entre 0 e 190 g por kg de água) e pH (entre 5,3 e 7,2). O planejamento experimental consistiu em um desenho Doehlert de 3 fatores, o qual permitiu calcular a composição das 13 soluções de trabalho utilizadas. O efeito dos fatores controlados do planejamento sobre as diferentes respostas foi estudado mediante uma análise de superfície resposta, obtendo-se diferentes curvas de iso-resposta de interesse prático para otimização do processo.

O efeito da influência da temperatura sobre o coeficiente da difusão de água no sentido axial e radial do músculo de “Longissimus dorsi” foi estudado por GISBERT (2001). As difusividades no sentido axial (no sentido das fibras do músculo) e radial (no sentido transversal às fibras) foram determinadas a quatro temperaturas (6, 9, 12 e 16°C) e duas umidades relativas (75 e 80%). As amostras foram previamente salgadas (antes da secagem) em salmoura até atingir uma concentração de 0,1kgNaCl/kg_{ss}. O coeficiente de difusão de água foi calculado empregando-se a segunda lei de Fick. Concluiu-se que a difusão axial foi significativamente maior ($6.66 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ média das quatro temperaturas) que a difusão radial ($1.48 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ média das quatro temperaturas).

A modelagem da cinética na desidratação osmótica em filés de sardinha usando os modelos de Zugarramurdi e Lupín foi realizada com soluções de salmoura em diferentes concentrações (15 a 24% p/p), temperatura (30 a 38°C) e tempo (20 a 240 minutos) de processamento. Os autores concluíram que os modelos aplicados aos dados experimentais em relação ao conteúdo de água e cloretos de sódio foram aceitáveis a um nível de confiança de 95% (CORZO & BRACHO, 2005).

2.2.3 Defumação

A defumação de pescado é um método tradicional de preservação feito mais para melhorar o sabor, do que para prolongar a conservação. O processo consiste em salgar ligeiramente o pescado, defumá-lo a baixa ou alta temperatura e logo depois secá-lo. Os vapores da fumaça têm caráter inibitório para o desenvolvimento da bactéria, devido a seu conteúdo de aldeídos, ácidos orgânicos e fenóis (GIBSON, 1992; POLIGNÉ, et al., 2001; SEBASTIAN et al., 2005).

2.2.3.1 Composição da fumaça

O conhecimento da composição da fumaça é um pré-requisito para o estudo do desenvolvimento do sabor e da cor, assim como o entendimento das propriedades bacteriostáticas e antioxidantes dos alimentos defumados (REVISTA NACIONAL DA CARNE, 1995).

A fumaça contém pequenas gotas líquidas dispersas em uma fase gasosa e partículas sólidas, sendo a fase gasosa a principal responsável pela absorção dos componentes da fumaça no produto. A fase gasosa da fumaça se dissolve na água intersticial do músculo, formando assim, uma solução que se transforma em um perfeito agente de defumação (FOSTER, 1961).

Os compostos químicos da fumaça podem ser classificados em quatro grupos principais: compostos ácidos, fenólicos, carbonílicos e os hidrocarbonetos. Os três primeiros grupos de compostos químicos contribuem nas reações que afetam a cor, aroma e sabor. O quarto grupo, os hidrocarbonetos, especialmente os componentes policíclicos (benzopireno e o dibenzoantraceno) não são desejáveis, por serem cancerígenos (SCHINDLER, 1996).

Os compostos fenólicos são responsáveis pelo aroma dos defumados e possuem uma ação antioxidante, que permite atuar na conservação do produto tratado. Esse efeito é importante, pois o sal é um pró-oxidante. A quantidade e natureza dos fenóis presentes na fumaça estão diretamente relacionadas com a temperatura da pirólise da madeira. Os fenóis podem reagir igualmente com os carbonilos e nitritos do produto (ADICON, 1994). A presença de fenóis e ácidos confere à fumaça propriedades bacteriostáticas e bactericidas (YAMADA & GALVÃO, 1991).

Ao se pensar em defumar peixes é ponto de máxima importância verificar a qualidade da matéria-prima. Peixes recém-capturados, de preferência, ou que estiverem armazenados no frio e ainda mantenham a temperatura baixa durante a manipulação devem ser utilizados. Uma baixa carga microbiana inicial permite a obtenção da semiconserva, pois, a defumação pasteuriza a carne pela ação dos componentes bactericidas da fumaça e prolonga a vida útil do pescado (SETOR PESQUEIRO, 2002).

O 3-4 benzopireno possui uma ação cancerígena e tem sido considerado como indicador contaminante dos produtos alimentares. Sua quantidade pode variar desde várias centenas de ppb ($\mu\text{g} / \text{kg}$) a traços não quantificados. As quantidades de 3-4 benzopireno dependem, entre outros, da tecnologia da defumação (ADICON, 1994).

2.2.3.2 Técnicas de defumação

2.2.3.2.1 Defumação a quente e a frio.

Os produtos da pesca foram tradicionalmente defumados com excesso para a preservação do alimento. Atualmente os produtos derivados da pesca são ligeiramente salgados e ligeiramente defumados principalmente para gerar o gosto e textura característica deste tipo de produto. A indústria da pesca usa dois tipos de processo de defumação. A defumação a quente consistente de múltiplas etapas e que emprega temperaturas na faixa de 30 a 80°C cobrindo um tempo de processo de várias horas. A defumação a frio consiste em usar temperaturas menores de 28°C e o processo pode levar de várias horas a dias. No entanto, o processo de defumação atual pode variar entre os fabricantes de pescado defumado e ainda ser diferente do protocolo acima indicado (DILLON et al.; 1994).

Na defumação a quente, o produto é submetido a temperaturas entre 70 e 80°C, sendo que o mesmo é parcialmente cozido e seco durante o processo; o produto pode também ser defumado imediatamente depois da imersão em salmoura sem estágio de secagem, desde que a formação da película não seja necessária (MARTIN, 1994).

Segundo MORAIS & ESPINOLA FILHO (1995), a temperatura de defumação denominada a frio, pode variar de 30 a 40°C e não deve exceder 45°C para que o pescado não comece a cozinhar. O tempo pode variar de 3 a 4 dias conforme o tipo de produto desejado.

Na defumação do salmão, o peixe é preservado por dois tratamentos, o primeiro com sal, por algumas horas e, então, defumação à baixa temperatura (15°C a 30°C) por um longo tempo de 1 a 3 semanas (RAMACHANDRAN & TERUSHIGUE, 1994).

2.2.3.2.2 Defumação líquida

Fumaça, por definição, é uma suspensão de partículas sólidas e líquidas em meio gasoso. A proporção de partículas sólidas em meio gasoso define o que se tem denominado como densidade da fumaça (ADICON, 1994; ADICON, 2002).

A fumaça líquida é geralmente produzida por destilação-condensação da pirólise da madeira ou eventualmente podendo ser produzida a partir de uma mistura de componentes puros (fumaça sintética) (GORBATOV et al., 1971).

A atomização e o chuveiro são processos de aplicação superficiais da fumaça líquida. Para alguns produtos a aplicação interna é preferida. Com aplicação interna, a fumaça líquida é bombeada junto com a salmoura que contém nitrito para manter o pH acima de 4. Pode-se também adicionar diretamente na emulsão de carne (RODRIGUES, 1996).

Os benefícios da defumação líquida, de acordo com SCHINDLER (1997) são:

- Minimização da poluição do ar (como medida primária) e eliminação da carga residual de serragem lançada no esgoto;
- Processo de defumação realizado sem riscos de fogo e/ou explosão;
- Uniformidade controlada da cor e do sabor do defumado;
- Facilidade da padronização do produto;
- Simplificação da limpeza e manutenção das instalações de defumação;
- Fim da coleta de alcatrão, cinza e outros resíduos;
- Aumento da produtividade com redução dos custos do processo;
- Eliminação da presença de elementos carcinogênicos nos produtos defumados;
- Propriedades antioxidantes e bacteriostáticas.

Assim como ocorre nos processos de defumação convencionais (queima ou atrito), a madeira é também o material de base a partir do qual se iniciam os processos de obtenção da fumaça líquida natural.

2.2.4 Secagem

Para a secagem de pescado existem três processos típicos que podem ser empregados (DOE, 1998):

- Ar ou secagem de contato, onde o calor é transferido desde o ar ou desde uma superfície aquecida, usa-se uma movimentação do ar sobre a superfície do peixe para retirar a umidade.
- Secagem a vácuo, onde a principal vantagem é obter uma grande velocidade de evaporação de água desde o peixe a uma pressão reduzida, usando a condução ou radiação por contato com uma superfície aquecida para evaporar a água a qual é retirada com uma bomba de vácuo.
- Secagem por congelamento, realiza-se com aplicações de pressões muito baixas por bombas de vácuo altamente eficientes em uma câmara selada que contém os peixes. Depois de entrar em contato com as superfícies congeladas das placas e a pressões bem reduzidas por debaixo de 0,64kPa o gelo formado é sublimado e o vapor é removido dos peixes pela bomba de vácuo.

Na maior parte do mundo, a secagem de peixe é realizada expondo o material ao ar livre, usando a energia solar (secagem solar), mas este método tem sérias desvantagens: é impossível controlar as condições climáticas do ar de secagem, o emprego de grandes áreas de secagem, gastos pelo emprego de mão de obra no processo de secagem, presença de insetos e roedores e pó, que afetam a qualidade sanitária do alimento. Frente a esta situação, o emprego de secadores convectivos por ar quente é o mais conveniente para melhorar a qualidade do produto, desde o ponto de vista sanitário e nutritivo, já que os parâmetros de secagem são controlados, além de obter tempos de processamento mais curtos. A maioria dos alimentos é modelada como meio higroscópico capilar poroso, onde a espécie água pode-se apresentar em três formas no interior do meio: água livre, água ligada e vapor, que coexistem em equilíbrio termodinâmico local (VIDAL, 1983; GUARDA, 1989; DOE, 1998).

Os mecanismos de transporte de massa assumidos para cada uma das formas da espécie água no interior dos sólidos durante a secagem segundo FORTES & OKOS (1980) são:

- Difusão líquida devido ao gradiente de concentração;

- Difusão de vapor, em consequência do gradiente de vapor, causados pelos gradientes de temperatura;
- Movimento líquido devido às forças capilares;
- Fluxo de líquido ou vapor devido à diferença na pressão total, causada pela pressão externa, encolhimento, temperaturas altas e capilaridade;
- Escoamento por efusão que existe quando o caminho livre médio das moléculas de vapor for compatível com o diâmetro dos poros;
- Movimento líquido em consequência da força gravitacional.

Em função da taxa de secagem, os processos são separados em dois distintos períodos: período de secagem a taxa constante e a taxa decrescente.

Segundo DOE (1998), durante o período de taxa constante a quantidade de água disponível no produto é muito grande e a pressão de vapor de água na superfície é igual à pressão de vapor de água pura na temperatura do produto (temperatura de bulbo úmido) e a umidade livre migra do interior à superfície. A taxa da evaporação é controlada assim pelas condições do ar, isto é, pelas condições externas que regulam a secagem, a saber: velocidade sobre a superfície, temperatura, pressão e umidade relativa. O Período a taxa decrescente se inicia quando a umidade da superfície cai abaixo do ponto de saturação da superfície do peixe. A frente de evaporação retrocede para o interior do material e o vapor e água ligada se movem da frente de evaporação para a superfície do sólido devido aos gradientes de concentração e da pressão total, de acordo com as condições do agente de secagem. Neste estágio a resistência interna do músculo do pescado passa a ser significativa.

Segundo STRUMILLO e KUDRA (1986) a secagem a taxa decrescente está composta por duas etapas:

- Primeira etapa: a água livre sem a presença do ar ocupa todos os poros no interior do produto. O movimento de água desde o interior até a superfície do produto ocorre por capilaridade e este mecanismo controla a velocidade de secagem.
- Segunda etapa: a remoção de água da superfície de evaporação provoca a entrada de ar no interior do produto, dando origem à formação de bolsas de ar na fase líquida dentro

da estrutura dos poros. Nesta etapa o escoamento capilar ocorre em alguns pontos localizados.

2.3 Desidratação osmótica (OD) e Impregnação por pulso de vácuo (PVOD)

2.3.1 Fatores limitantes da transferência de massa na desidratação osmótica

2.3.1.1 Transferência de massa na desidratação osmótica

A transferência de massa depende das propriedades do tecido, especialmente do espaço intercelular presente. Quando o material (fruta, legume, ou outro) é imerso em uma solução osmótica, o processo de desidratação é fortemente dependente das características da microestrutura biológica inicial, como a porosidade (ISLAM & FLINK, 1982; LENART & FLINK, 1984) e das variáveis do processo (pré-tratamento, temperatura, natureza e concentração do agente osmótico, agitação, aditivos, tempo de processo) que exercem influência sobre a transferência de massa e sobre a qualidade do produto final (LERICI, 1985).

O fenômeno de transferência de massa entre o produto e o meio desidratante é estritamente afetado pela natureza do produto (espécie, variedade, nível de maturação, forma e tamanho, pré-tratamento) e das variáveis do processo (composição/concentração do meio osmótico, relação meio produto, temperatura, contato, tempo de duração do processo) (RAHMAN e LAMB 1990; PALOU e LÓPEZ 1993).

Durante a desidratação osmótica pelo menos dois fluxos ocorrem simultaneamente (Fig.2.2): saída de água para a solução osmótica e a transferência de solutos desta mesma solução para o alimento, através da membrana celular.

Geralmente, a desidratação osmótica permite melhorar muitas propriedades dos alimentos, tais como:

- Redução da injúria térmica, melhorando a qualidade da textura, retenção das vitaminas, permitindo sabor mais suave e doce que o alimento fresco, como a estabilização da cor, sem adição do sulfito (TORREGGIANI, 1993);

- Diminuição do tempo de secagem (LENART, 1996);
- Redução do consumo de energia durante a secagem de 20% a 30% comparada com a secagem convencional por convecção (RAOULT-WACK et al., 1994).

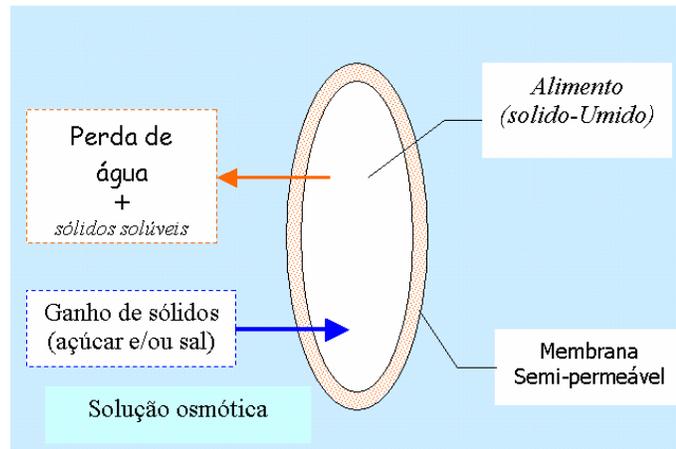


Figura 2.2 Processo de Transferência de massa durante o processo osmótico.

Segundo LENART (1996), as tendências do uso da desidratação osmótica como tratamento preliminar estão sendo dirigidas, principalmente, no sentido de melhorar a qualidade do alimento desidratado, e não como um método de remoção de água.

Em Engenharia de Alimentos se assume que o alimento está composto de **água, solutos e inertes**. Isto representaria os componentes macromoleculares que constitui a matriz sólida do alimento. A concentração de cada componente em um sistema de alimento é representada com " x " (fração mássica). O alimento sólido também poderia ser considerado como um sistema de duas fases no qual o estado sólido será a matriz sólida do alimento (**SM**) com algo de água absorvida, e a fase líquida do alimento (**FLP**) é a solução que inclui a maior parte de água e solutos presentes no alimento (FITO & CHIRALT, 1997). A Fig.2.3 ilustra a principal mudança produzida na estrutura do alimento, onde acontece uma hidratação ou uma operação de desidratação osmótica. A matriz sólida do alimento (FM) é representada como um sólido contendo completamente a fase líquida do alimento (food-liquid-phase: FLP) (FITO & CHIRALT, 1997).

2.3.1.2 Efeito da temperatura

A temperatura é um fator muito importante no processo de desidratação osmótica, tendo efeito sobre a cinética do processo, a viscosidade da solução, a taxa de osmose e o coeficiente de difusão de água e sais.

A tecnologia de desidratação a vácuo possibilita o uso de temperaturas reduzidas na obtenção da mesma taxa de perda de água em relação ao processo de desidratação osmótica convencional (a pressão ambiente), tendo como vantagem, a eliminação dos problemas devido a altas temperaturas (FITO 1994; SHI & FITO, 1993).

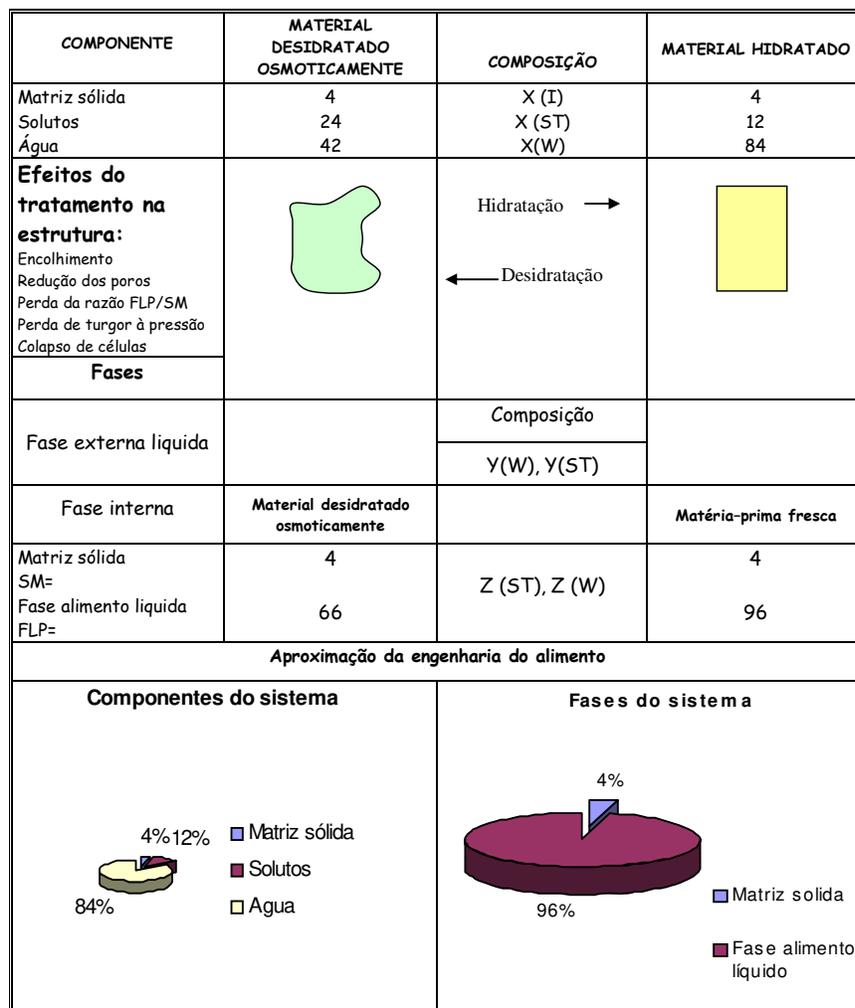


Figura 2.3 Mudanças produzidas na estrutura do alimento.

2.3.1.3 Nível de Agitação (convecção)

A eficiência do processo de desidratação osmótica é aumentada quando o processo é conduzido sob agitação ou circulação do agente osmótico, porém é preciso ter certo cuidado para que não haja danos ao material a ser desidratado, além de levar-se em consideração os custos decorrentes desta implementação (POINTING et al. 1966).

HAWKES & FLINK (1978), trabalhando com soluções osmóticas altamente concentradas na desidratação de maçãs observaram que a agitação durante o processo favorece a diminuição da resistência à transferência de massa.

2.3.1.4 Impregnação à vácuo

Tem-se verificado recentemente que a pressão é um parâmetro importante a ser levado em consideração no processo de desidratação osmótica. A velocidade de transferência de massa durante a desidratação osmótica do alimento aumenta em condições de vácuo, quando comparado a pressão atmosférica (FITO 1994; FITO et al., 1994; RASTOGI & RAGHAVARAO; 1996; DEUMIER et al., 2003).

Estudos realizados com diferentes alimentos demonstram que baixas pressões tornam o processo mais rápido, além de possibilitar o uso de temperaturas menores na obtenção da mesma taxa de remoção de água (BARAT, 1997).

Quando na desidratação osmótica aplica-se o vácuo mediante pulso, o processo é denominado **PVOD** “*Pulsed Vacuum Osmotic Dehydration*”.

O processo de imersão por pulsos de vácuo (PVOD) pode ser usado quando os tempos de processamento são longos, como na formulação de pedaços de carne à pressão atmosférica ou quando a difusão de soluto é lenta (alto peso molecular e/ou uma forte interação da proteína na matriz). Por esta técnica, o produto é imerso em uma solução concentrada e processado por fases alternadas de vácuo parcial e de pressão atmosférica (COLLIGNAN et al., 2001).

O tratamento osmótico usando pulsos de vácuo (PVOD) é amplamente usado para incrementar a velocidade de salga e melhorar o processo de transferência de massa, quando aplicado a carnes. Seu objetivo é acentuar a impregnação, através da expansão das fibras musculares associada à evacuação dos gases ocluidos, induzindo uma movimentação de filtração, quando se retorna à pressão atmosférica (MAROUZÉ et al., 2001).

A cinética da desidratação osmótica por pulsos de vácuo (PVOD) aplicada à carne (pernil), peixe (salmão e bacalhau) e queijo (Manchego) foi realizada usando uma solução de salmoura em lugar de usar uma salga seca ou salmoura por imersão. Os autores estudaram a influência das diferentes variáveis do processo de desidratação osmótica tais como tempo de aplicação da pressão de vácuo, temperatura, estrutura e dimensões da amostra. Os autores observaram que usando o processo PVOD conseguiu-se uma notável redução do tempo de salga, potencializando-se o processo de transferência de massa, ganho de sal e perda de água (CHIRALT et al 2001).

Segundo FITO (1994) a desidratação osmótica a vácuo apresenta algumas vantagens, comparada com a desidratação osmótica à pressão atmosférica. A influência das aplicações a vácuo é muito importante na cinética dos fenômenos de transferência de massa, especialmente em relação à perda de água e na redução de peso do alimento durante o tratamento. O vácuo influi nos mecanismos de difusão e nos mecanismos de transporte osmótico, e os mecanismos hidrodinâmicos têm que ser considerados e analisados experimentalmente.

Na impregnação a vácuo (VI) de alimentos estruturados, FITO et al (2001) manifestaram que nesse processo há liberação parcial de gás dos poros das células e uma substituição por um líquido externo. Portanto, mudanças físico-químicas importantes e nas propriedades estruturais tomam lugar no alimento e esses efeitos afetam o comportamento nas operações de secagem (secagem com ar e/ou desidratação osmótica). O adequado controle da impregnação a vácuo previamente à desidratação osmótica pode ser usado como ferramenta para melhorar a transferência de massa.

SHI & FITO (1993) trabalhando com damascos e abacaxis a temperaturas entre 30 e 50°C, utilizando como agente osmótico, solução de sacarose a 65°Brix, observaram que

tratamentos à temperatura de 40°C com uso de vácuo resultaram em perda de água maior que os tratamentos à temperatura de 50°C e pressão ambiente. Resultados semelhantes foram encontrados por FITO (1994) em trabalhos com damasco, utilizando o mesmo agente osmótico, onde a perda de água no processo de desidratação osmótica a vácuo a 35°C foi superior à perda de água no processo à pressão ambiente, à temperatura de 40°C. Ambos os trabalhos concluem que o vácuo tem efeito significativo na transferência de água durante o processo de desidratação osmótica, sem apresentar, contudo, ganhos de sólidos em relação ao processo à pressão ambiente. O efeito da capilaridade é intensificado pelo uso de vácuo, e este se apresenta mais importante no processo de transferência da água.

A desidratação osmótica de maçã foi estudada por BARAT et al (1997), que fizeram uma extensa análise do comportamento das amostras em desidratação osmótica (OD) através do tempo, até se atingir o equilíbrio. Diferentes temperaturas foram estudadas desde 20 a 50°C e uma solução osmótica concentrada de 0 a 65°Brix de sacarose. As amostras impregnadas a vácuo a 180 mbar por 5 minutos (PVOD) foram empregadas, sendo pesadas ao longo de todo o processo experimental com o objetivo de definir a situação de equilíbrio, o que foi considerado, quando não foram mais observadas mudanças no peso. Concluiu-se que a diferença de peso observada nas amostras usando OD e PVOD poderia ser explicada pela massiva penetração da solução osmótica externa durante PVOD. Este efeito causou mudanças na estrutura e ganho de peso na mostra.

Fatias de maçã foram desidratadas osmoticamente por BARAT et al. (2001) que estudaram as mudanças de volume das fatias a diferentes temperaturas 30°C, 40°C e 50°C, usando solução de sacarose a diferentes concentrações (25-65°Brix). Os tratamentos foram realizados à pressão atmosférica e aplicando pressão a vácuo por pulsos (PVOD). Compararam a variação de volume das amostras das fatias de maçã com as variações das amostras líquidas (água mais sólidos solúveis) e a fase gasosa, com o intuito de analisar o volume formado e a importância da estrutura porosa. Concluíram que a variação de volume das amostras em frutos porosos através da desidratação osmótica, pode ser explicada em termos da variação do volume do fruto, que decresce linearmente com o fluxo da água e com os sólidos solúveis e mesmo quando grande parte do gás inicial é removido, pela aplicação da

pressão de vácuo por pulso, as variações de pressão provocam uma compressão da célula matriz, principalmente a partir de um valor crítico da viscosidade da solução externa.

O efeito dos crioprotetores sobre a cor e textura em diferentes frutos empregando tratamentos osmóticos com sacarose a 30°C em manga, kiwi e morango foi estudado por CHIRALT et al (2001). O efeito combinado de branqueamento e impregnação a vácuo foi analisado em manga. A influência da solução osmótica concentrada e o uso da impregnação a vácuo foram estudados em kiwi e analisaram a secagem de morango com ar quente. Em todos os casos, se estudou a mudança nas propriedades mecânicas devido ao congelamento e descongelamento e quantificou-se o efeito crioprotetor no tratamento osmótico. Concluíram que o tempo de tratamento osmótico depende dos gradientes da força impulsora para o transporte de massa e que devido aos processos de congelamento e descongelamento, as propriedades mecânicas são afetadas.

O PVOD da fruta Kiwi (*Actinidia Chinensis*) foi estudado por ESCRICHE et al., (2000) usando dois tipos de solução osmótica: sacarose (65°Brix) e concentrado de suco de uva (63°Brix), três temperaturas (25, 35 e 45°C) e quatro tempos de pulso de vácuo (0, 5, 10 e 15 minutos). A impregnação das amostras empregando o vácuo foi alta, quando se usou concentrado de suco de uva como solução osmótica, provavelmente devido a sua baixa viscosidade.

FITO et al (2001) afirmam que o enriquecimento de frutas e vegetais com minerais, vitaminas e outros componentes fisiologicamente ativos (Physiology Component Active: PAC) pode ser uma boa escolha para desenvolver alimentos funcionais. A impregnação a vácuo permite introduzir quantidades controladas de uma solução dentro da estrutura dos poros das frutas e vegetais (matriz). Esta solução pode conter PAC, depressores da a_w , pH e elementos antimicrobianos com o intuito de obter um produto funcional e estável.

2.3.2 Métodos de impregnação a vácuo

2.3.2.1 Desidratação osmótica a vácuo à pressão reduzida constante (VOD)

A desidratação osmótica a vácuo realiza-se mantendo uma pressão constante reduzida sob a superfície livre de líquido da solução desidratante, desde o início do processo da impregnação de solutos até sua finalização (Vacuum osmotic dehydration).

2.3.2.2 Desidratação osmótica a vácuo a pressão reduzida inicial por pulso (PVOD)

Neste processo da desidratação osmótica a pressão reduzida inicial por pulso de vácuo apresenta-se inicialmente durante um tempo inicial (por exemplo: 5, 10 ou 15 minutos), logo depois se restabelece o processo a pressão atmosférica (Pulsed vacuum osmotic dehydration).

Na Fig.2.4, se mostra o regime da pressão e o ciclo de trabalho do desidratador osmótico a vácuo de produção periódica, a nível piloto. O tempo t_1 corresponde ao tempo de carga das bandejas contendo as amostras dentro do desidratador osmótico, o qual se realiza a pressão atmosférica. O tempo t_2 é o tempo no qual se fecha o sistema e se provoca a redução da pressão dentro do desidratador até um determinado valor de pressão de vácuo. Nesse processo se produz a saída do ar do sistema e se inicia a saída do ar das amostras. O tempo t_3 corresponde ao processo da desidratação osmótica a pressão de vácuo propriamente dito (PVOD). Nesse processo, a pressão de vácuo é mantida constante e se produz a saída dos gases das amostras. O tempo t_4 se inicia com a quebra de vácuo no sistema. Nesse período se produz a entrada do ar ao desidratador até atingir a pressão atmosférica. O tempo t_5 corresponde ao processo da desidratação osmótica convencional (OD) a pressão atmosférica.

2.3.2.3 Desidratação osmótica a vácuo a pressão reduzida por pulsos periódicos (PPVOD)

A desidratação osmótica a vácuo a pressão reduzida por pulsos periódicos, se caracteriza neste caso por períodos de aplicação de pressão reduzida e pressão atmosférica de forma intermitente (Periodic pulsed vacuum osmotic dehydration), isto é, repetindo-se o ciclo apresentado na Fig. 2.4 varias vezes sequencialmente.

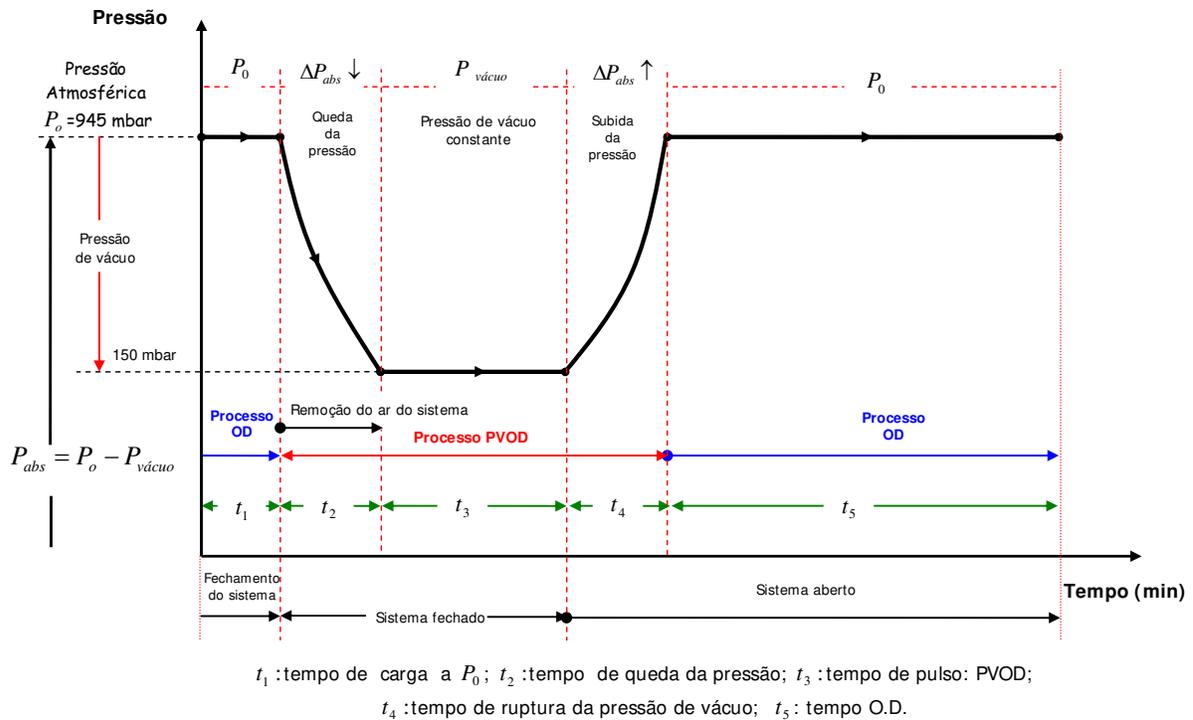


Figura 2.4 Regime da pressão e ciclo de trabalho do desidratador osmótico a vácuo a PVOD

2.3.3 Relações de equilíbrio na desidratação osmótica

De acordo com FITO & CHIRALT (1997), a descrição termodinâmica do sistema de equilíbrio entre o alimento e o líquido que o rodeia será atingido, quando o potencial químico de qualquer componente for o mesmo, em todas as fases presentes no sistema. De modo que, para a água tem-se:

$$\mu^w \Big|_{\text{solução osmótica}} = \mu^w \Big|_{FLP} \quad (2.1)$$

Onde o potencial químico pode ser expresso como:

$$\mu^w = RT \ln a_w + \bar{V}P + \bar{V}\psi \quad (2.2)$$

Onde:

R : constante universal dos gases

T : temperatura (°C)

a_w : atividade de água

\bar{V} : volume parcial molar da água (m^3/mol)

P : pressão (N/m^2)

ψ : potencial matricial (N/m^2)

Para alimentos com alta umidade e baixo conteúdo molecular (por exemplo frutas), a contribuição da potencial matricial (ψ) pode ser desprezível; embora, durante a operação da desidratação osmótica (OD) normalmente não há gradientes de pressão exceto para a contribuição do turgor da célula o qual é suposto para desaparecer no primeiro estágio do processo. Assim a relação de equilíbrio fica:

$$a_w \Big|_{\text{solução osmótica}} = a_w \Big|_{FLP} \quad (2.3)$$

Quando o principal soluto é o mesmo na solução osmótica e na fase líquida do alimento (FLP), a relação pode ser mais simplificada para:

$$z_e^w = y^w \quad (2.4)$$

Onde:

z_e^w : fração mássica da água na fase líquida do alimento

y^w : fração mássica da água na solução osmótica

2.3.4 Considerações cinéticas

O modelo da desidratação osmótica supõe que a transferência de massa é controlada por resistências internas, dessa maneira os dados experimentais são usados para determinar os parâmetros cinéticos.

2.3.4.1 Equações mecânicas e de velocidade

Recentemente um grupo de pesquisadores classificou os mecanismos atuantes da desidratação osmótica em dois grupos: (1) aqueles dependentes dos gradientes de atividade de água: a_w (descrito neste capítulo como “pseudo-difusional”) o qual inclui mecanismos

fickiano e osmótico que supõe interação individual das células, células na superfície externa do sólido e células na superfície interna dos poros; e (2) aqueles dependentes do gradiente de pressão e fortemente afetados pela estrutura do alimento (incluindo efeitos capilares e da pressão externa) os quais são dirigidos pelo mecanismo hidrodinâmico (**HDM**) (FITO & PASTOR, 1994; FITO, 1994; FITO et al., 1996).

2.3.4.2 Equações de velocidade para os mecanismos Pseudo-Difusionais

Diversos artigos têm proposto relatos de equações empíricas. Assim parece ser mais conveniente assumir que a cinética deste grupo de mecanismos é controlada pelos gradientes de componentes na fase líquida do alimento (FLP), que pode ser descrita por (FITO & CHIRALT, 1997):

$$\left(\frac{dz^j}{dt} \right) = D_{ef} \nabla^2 z^j \quad (2.5)$$

Onde z^j é a fração mássica do componente j na fase líquida do alimento (FLP).

Quando só dois componentes são transferidos (água e solutos totais), o parâmetro cinético D_{ef} seria a pseudo-difusividade (ou difusividade aparente) e a seguinte relação para um sistema binário seria estabelecida (FITO & CHIRALT., 1997):

$$D_{ef} = D_{wef} = D_{ef}^{ST} \quad (2.6)$$

Esta difusividade aparente estaria relacionada com a estrutura do alimento por:

$$D_{ef} = \frac{D_{ws} \varepsilon_e}{\tau} \quad (2.7)$$

Onde D_{ws} é a difusividade dos solutos na solução, ε_e é a porosidade e τ é a tortuosidade dos poros no sólido do alimento. A força de impulso adimensional no FLP é definida como:

$$Y_t^w = Y_t^{ST} = (z_t^w - z_e^w) / (z_0^w - z_e^w) \quad (2.8)$$

Onde z_e^w é a concentração da água de FLP em equilíbrio com a solução osmótica. Usando a equação 2,4, resulta então:

$$Y_t^w = (z_t^w - y^w)/(z_0^w - y^w) \quad (2.9)$$

(Nota: a equivalência entre Y_t^w e Y_t^{ST} justifica a equação 2.6. Com esta hipótese, a evolução de Y durante o processo será o resultado do Mecanismo Hidrodinâmico (HDM) que atua em um período curto (assumido ser um efeito instantâneo) seguido por aqueles mecanismos resumidos na equação 2.6, Y^w será calculado por:

$$Y_t^w = Y_t^w \Big|_{HDM, t=0} \cdot Y_t^w \Big|_{PD, t>0} \quad (2.10)$$

Que é o efeito do mecanismo hidrodinâmico sobre a cinética global de transferência de massa. O termo $Y_t^w \Big|_{HDM, t=0}$ na equação 2.10, é calculado desde a composição da fase líquida do alimento (FLP) como foi descrito por FITO et al. (1996):

$$X - \gamma = (\varepsilon_e + \gamma)(1 - 1/r) - \gamma_1 \quad (2.11)$$

Onde:

$$r = p_r + R \quad (2.12)$$

$$p_r = P_C / P1 \quad (2.13)$$

$$R = P2 / P1 \quad (2.14)$$

$$P_C = 4\sigma / D \quad (2.15)$$

O valor inicial de x_0^w muda de acordo com efeito do HDM sobre $x_0^w \Big|_{HDM}$:

$$z_t^w \Big|_{HDM, t=0} = \frac{M_0^0 x_0^w + (1 + \gamma)V\varepsilon_e X\rho_{OS} y^w}{M_0^0 x_0^w + (1 + \gamma)V\varepsilon_e X\rho_{OS}} \quad (2.16)$$

Onde:

γ : modulo de tensão de relaxação (m^3/m^3)

V : volume (m^3)

- ε_e : valor da porosidade
 X : fração do volume do poro ocupado pela solução osmótica
 ρ_{os} : densidade da solução osmótica (kg/m³)
 P_1 : pressão de trabalho (de vácuo) (N/m²)
 P_2 : pressão atmosférica (N/m²)
 P_C : pressão do capilar (N/m²)
 P_r : pressão capilar reduzida (adimensional)
 R : razão atual de compressão (adimensional)
 r : razão aparente de compressão (adimensional)
 σ : tensão superficial (N/m)
 D : diâmetro do capilar (m)
 y^w : fração mássica de água na solução osmótica

Onde $\gamma = 0$ para OD, $\gamma = \gamma_1$ para VOD e $\gamma = \gamma$ para a desidratação osmótica por pulso de vácuo (PVOD).

2.3.4.3 Teoria do estudo matemático do transporte de massa – O mecanismo hidrodinâmico (HDM)

A Fig.2.5 (FITO et al., 1996), mostra um poro cilíndrico ideal de diâmetro constante, desde um alimento poroso imerso em um líquido. O volume de gás preso dentro do poro a $t = 0$, antes de qualquer interação sólido-líquido, foi escolhido como referência para o cálculo:

$$v_{g_0} = 1 \quad (2.17)$$

A razão entre o volume total de gás na amostra em $t = t_0$ e o volume da amostra foi definida (FITO & PASTOR, 1994) como a porosidade efetiva:

$$\varepsilon_e = \frac{v_{g_0}}{v_0} \quad (2.18)$$

Em uma operação sólido-líquido a vácuo (PVOD), o vácuo (p_1) é aplicado ao sistema durante o tempo t_1 (Fig.2.5). Esta situação resulta em uma expansão do gás ocluso dentro do poro (parcialmente escoando para fora) e até certo ponto a matriz do sólido pode ser

deformada (passo 1A na Fig.2.5), incrementado o valor de v_g . Quando a pressão interna (p_i) chega a ser igual à pressão externa (p_e) para quando: $t = t'$, o escoamento do gás desde o poro pára. Então, o volume do gás dentro do poro é incrementado por x_{C1} , como uma consequência da deformação da matriz do sólido (Deformation-Relaxation Phenomena: DRP), atingindo o valor de:

$$v_{g1A} = 1 + x_{C1} \quad (2.19)$$

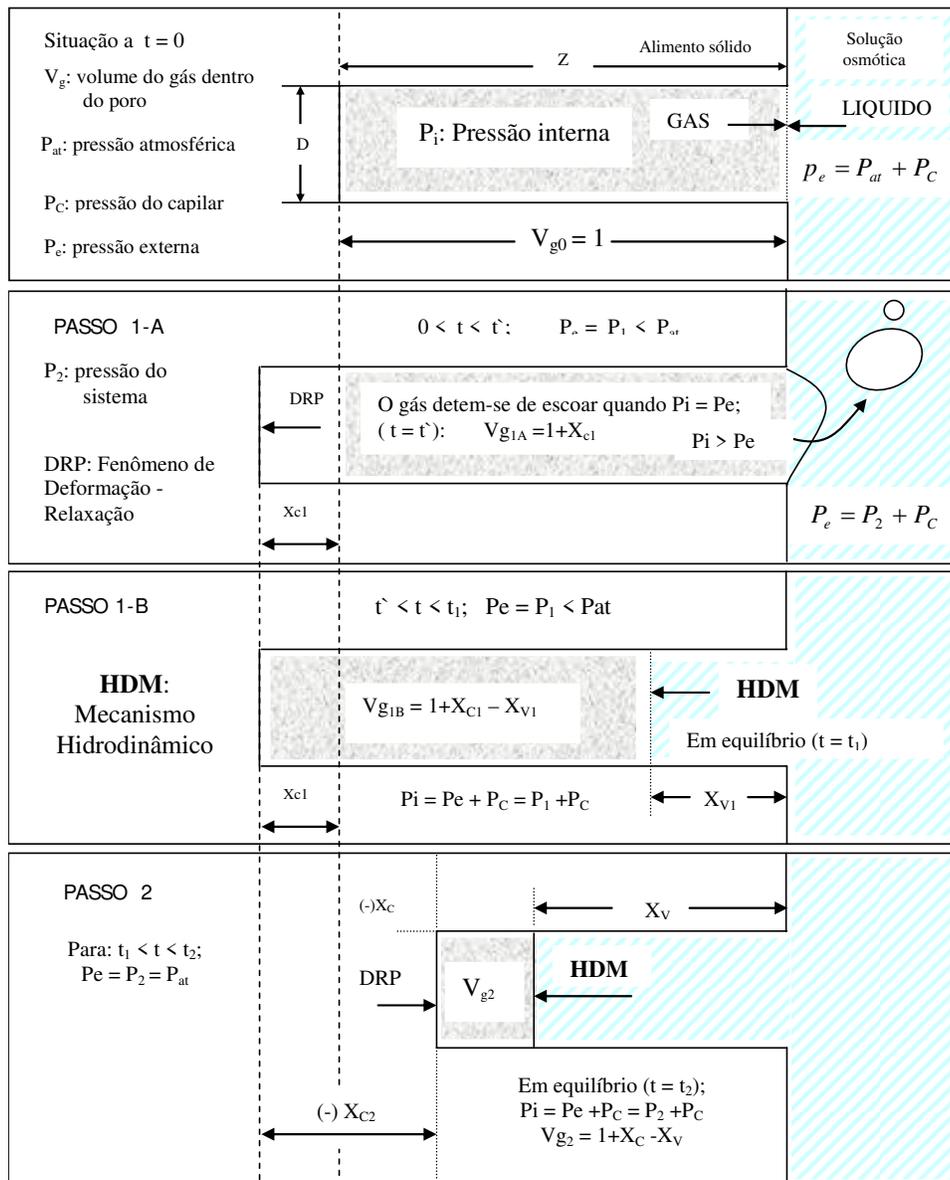


Figura 2.5 Sistema de um alimento sólido-líquido, Deformação/Relaxação e HDM trajetória de um poro ideal.

Neste momento o HDM acontece e o líquido externo começa a entrar no poro, como um efeito da pressão capilar (passo 1B na Fig.2.5).

O gás remanescente foi comprimido e a situação de equilíbrio é atingida quando:

$$p_i = p_1 + p_c \quad (t = t_1) \quad (2.20)$$

É assumido que o fenômeno de relaxação de deformação (DRP) não acontece entre t' e t_1 . Em equilíbrio, o volume de gás diminui e o mesmo volume de líquido foi penetrado pelo Mecanismo Hidrodinâmico (HDM): x_{v1}

$$v_{g1B} = 1 + x_{c1} - x_{v1} \quad (2.21)$$

Finalmente quando a pressão atmosférica é restaurada no sistema, ($p_e = p_2$) a diferença entre a pressão externa e interna podem produzir deformação do sólido da matriz e o HDM (passo 2 na Fig.2.5). Como antes, qualquer mudança no volume da amostra (já que a pressão externa muda) foi assumido ser consequência das mudanças no volume interno do gás. Em equilíbrio ($t = t_2$), a mudança de volume e o líquido que penetra dentro do poro, durante o passo 2, será x_{c2} e x_{v2} respectivamente.

O líquido impregnado por HDM, x_v , e a deformação do sólido da matriz x_c , ao longo do vácuo operação sólido-líquido (PVOD), podem ser calculados como (Fig.2.5):

$$x_v = x_{v1} + x_{v2} \quad (2.22)$$

$$x_c = x_{c1} + x_{c2} \quad (2.23)$$

O valor do volume de gás dentro do poro, depois do passo 2 (Fig.2.5) seria:

$$v_{g2} = 1 + x_{c2} - x_{v2} \quad (2.24)$$

O valor de qualquer variável, referindo-se ao poro ideal, pode ser estendido ao volume da amostra global multiplicando-o por ε_e . Então, pode-se definir:

$$x = \varepsilon_e \cdot x_v \quad (2.25)$$

$$\gamma = \varepsilon_e \cdot x_C \quad (2.26)$$

Também, a partir das equações (2.22) e (2.23):

$$x = x_1 + x_2 \quad (2.27)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2.28)$$

Os fenômenos da deformação da matriz do sólido, como resultado do gradiente de pressão, são esperados e seguidos pela relaxação, devido ao comportamento viscoelástico da matriz. Sugere-se que o acoplamento de ambos fenômenos, HDM e DRP afetarão fortemente aos valores finais de x e γ .

Quando a mudança de pressão acontece no sistema sólido-líquido e a situação de equilíbrio é atingido, o HDM provoca uma compressão isotérmica do gás dentro do poro e portanto:

$$\frac{v_{g.f1}}{v_{gf}} = \frac{P_{if}}{P_{if.1}} \quad (2.29)$$

Onde:

v_{gf}, P_{if} : volume e pressão do gás para quando $t = t_j$

$v_{g.f1}, P_{if.1}$: volume e pressão do gás para quando $t = t_{j+1}$

Esta equação só se aplica quando nenhuma perda de gás acontece entre t_j e t_{j+1} . Este critério pode ser usado para determinar a relação entre x e γ e as variáveis de operação, em cada um dos passos mostrados na Fig.2.5.

(a) Para $t = t_1$ (passo 1B), da equação (2.29):

$$\frac{v_{g1B}}{v_{g1A}} = \frac{P_1}{P_1 + P_C} = \frac{1}{r_1} = \frac{1 + x_C - x_v}{1 + x_C} \quad (2.30)$$

$$\frac{x_{v1}}{1+x_{C1}} = 1 - \frac{1}{r_1} \quad (2.31)$$

Usando o valor de ε_e :

$$x_1 = (\varepsilon_e + \gamma_1) \left(1 - \frac{1}{r_1} \right) \quad (2.32)$$

Onde, pode ser definido:

$$\varepsilon_{e1} = \varepsilon_e + \gamma_1 \quad (2.33)$$

ε_{e1} : sendo o valor atual da porosidade efetiva em $t = t'$, a equação de equilíbrio para o passo 1, resulta em:

$$x_1 - \gamma_1 = \varepsilon_e \left(1 - \frac{1}{r_1} \right) - \frac{\gamma_1}{r_1} \quad (2.34)$$

(b) Em forma similar, para o passo 2 (Fig.2.5), equação (2.29) pode ser aplicado entre $t = t'$ e $t = t_2$

$$\frac{v_{g2}}{v_{g1A}} = \frac{p_1}{p_2 + p_C} = \frac{1}{r_2} = \frac{1+x_C - x_v}{1+x_{C1}} \quad (2.35)$$

e multiplicando por ε_e , resulta em:

$$x - \gamma = (\varepsilon_e + \gamma) \left(1 - \frac{1}{r_2} \right) - \gamma_1 \quad (2.36)$$

Que é a equação de equilíbrio para HDM acoplado com DRP é válido para PVOD. Aquilo pode ser usado para calcular valores de ε_e desde valores experimentais de x, γ e γ_1 com a equação:

$$\varepsilon_e = \frac{(x - \gamma)r_2 + \gamma_1}{r_2 - 1} \quad (2.37)$$

A determinação experimental de γ_1 não é fácil. Embora quando trabalhando relativamente a baixas pressões, r_2 é alto e portanto:

$$(x - \gamma)r_2 \gg \gamma_1 \quad (2.38)$$

Então como uma primeira aproximação, na maioria dos casos, aquilo pode ser aceito:

$$\varepsilon_e \cong \frac{x - \gamma}{\left(1 - \frac{1}{r_2}\right)} \quad (2.39)$$

Quando não existe deformação, γ é sempre igual a zero e as equações (2.34) e (2.36) chegam a ser:

$$x = \varepsilon_e \left(1 - \frac{1}{r_2}\right) \quad (2.40)$$

Como predito para HDM (sem deformação) (FITO & PASTOR, 1994). A equação 2.40 é usada para a determinação da porosidade efetiva.

2.3.4.4 Cálculo da Cinética de Transferência de Massa no PVOD

O termo na equação $Y_t^w|_{PD, t>0}$ na equação 2.10, pode ser avaliado por uma solução integrada da equação 2.5 (CRANK, 1975). Para placas semi-infinitas (FITO & CHIRALT., 1997) a expressão é:

$$Y_t^w|_{PD, t>0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{\frac{-D_{ef}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right\} \quad (2.41)$$

A seguinte expressão simplificada pode ser usada:

$$Y_t^w = Y_t^w|_{HDM, t=0} \cdot K \exp\left(\frac{-D_{ef} \pi^2 t}{4l^2}\right) \quad (2.42)$$

Então:

$$\frac{Y_t^w}{Y_t^w|_{HDM, t=0}} = K \exp\left(\frac{-D_{ef} \pi^2 t}{4l^2}\right) \quad (2.43)$$

Usando a definição da força de impulso adimensional:

$$\frac{\frac{z_t^w - y^w}{z_0^w - y^w}}{\frac{z_t^w|_{HDM} - y^w}{z_0^w - y^w}} = \frac{z_t^w - y^w}{z_t^w|_{HDM} - y^w} = K \cdot \exp\left(\frac{-D_{ef} \pi^2 t}{4l^2}\right) \quad (2.44)$$

Nesta equação, seria de se esperar que se o mecanismo fickiano é predominante e a concentração da distribuição no produto é uniforme no tempo zero, a constante $K = \frac{8}{\pi^2}$ seria obtida, e neste caso, D_{ef} representaria a verdadeira difusividade.

2.4 Tratamento térmico de pasteurização aplicado na secagem de filés de Bonito (*Sarda sarda*).

A desidratação osmótica com salmoura em produtos defumados a quente ($T > 40^\circ\text{C}$) é um ponto de controle crítico, pois o teor de cloreto de sódio na fração aquosa do produto acabado, deverá inibir o crescimento de qualquer microrganismo deteriorador, principalmente o *Clostridium botulinum*. Tem sido pesquisado que a concentração mínima de 3% de NaCl na fração aquosa é efetiva no controle da deterioração microbiana neste tipo de produto (HUSS et al., 1995), Não obstante existem vários trabalhos onde se relatam sobre produtos alimentícios contaminados por *Listeria Monocytogenes*, principalmente em pescados defumados (POISKY et al., 1995; THURETTE et al., 1998., HEINITZ et al., 1998., FDA, 2004), nos quais inicialmente o microrganismo apresenta-se em níveis baixos, mas durante a armazenagem pode multiplicar-se inclusive a temperaturas de refrigeração, causando listeriosis, uma doença que pode ser séria e é frequentemente fatal para indivíduos susceptíveis (EKLUND et al., 1995).

Estudos para determinar os parâmetros de controle da *Listeria Monocytogenes* em produtos pesqueiros curados (PETERSON et al., 1993) indicam que nem 3 ou 5% de conteúdo de cloreto de sódio na fase aquosa, foram suficientes para prevenir o crescimento da *L. monocytogenes*, inclusive em embalagens a vácuo ou com filmes permeáveis.

Não foram encontrados na literatura, estudos específicos de tratamentos térmicos de pasteurização durante a secagem do tipo de produto proposto neste trabalho, baseados na inativação da *Listeria Monocytogenes* e a determinação dos parâmetros D e z. Os cálculos térmicos que se efetuarão serão conservadores e recomendados pela SEAFOOD (2004).

O objetivo é obter um produto seco e previamente desidratado nas condições ótimas de processamento e que se encontre dentro das condições (sanitárias e de fabricação) exigíveis para o seu consumo. Isto se conseguirá pela eliminação das células vegetativas de patógenos (ou reduzidos até um nível aceitável) que poderão ser introduzidos no processo ou pela matéria-prima antes do processo da cocção.

Na tabela 2.6 apresentam-se alguns valores da letalidade para a inativação da *Listeria monocytogenes*, que são valores geralmente conservadores e aplicativos para todos os alimentos de origem da pesca. Estudos científicos mais específicos poderiam ser conduzidos para a determinação específica do tempo de destruição térmica (TDT). A determinação do grau de destruição de um microrganismo de referência é crítica, geralmente uma redução de “ordem de magnitude de 6” (seis ciclos logarítmicos) no nível de contaminação é indicado, é chamado processo “6D” (SEAFOOD, 2004; FDA 2001; FDA 2004).

Tabela 2.6 Inativação da *Listeria monocytogenes*

Temperatura interna do produto (°C)	Taxa de letalidade	Tempo para redução de 6 ciclos logarítmicos(min)
63	0,117	17
65	0,215	9,3
70	1	2
75	4,642	0,4
80	21,544	0,09
85	100	0,02

Nota: Z = 7.5°C (Fonte: SEAFOOD, 2004; FDA, 2001).

O valor F é o tempo requerido (usualmente expressado em minutos) para atingir uma redução determinada de esporos ou células vegetativas de um organismo em particular a uma temperatura especificada (STUMBO, 1973). Uma das formas para a sua determinação numérica é através da formula de intervalo de tempo do processo térmico (SEAFOOD, 2004):

$$F = 10^{\left(\frac{T-T_R}{Z}\right)} \cdot (\text{Intervalo de Tempo}) \quad (2.45)$$

Onde:

T : temperatura média de duas temperaturas do produto durante um período de 5 minutos de aquecimento.

T_R : temperatura de referência

Z : valor relacionado à sensibilidade da bactéria ao calor

2.5 Atividade de água e isotermas de sorção

2.5.1 Definição de atividade de água

A atividade de água (a_w) é uma função termodinâmica que é definida pela razão entre a fugacidade da água na mistura (f_a) e a fugacidade da água pura no estado padrão (f_a^0), ambas à mesma temperatura. A fugacidade está relacionada com uma “pressão corrigida” e pode ser interpretada como a tendência da água líquida em escapar para o estado gasoso (GAL, 1972; WALDE, 2002).

A atividade de água em alimentos pode ser obtida pela relação entre a pressão parcial da água em uma camada de ar em equilíbrio com o alimento e a pressão de vapor de água pura à mesma temperatura (SCOTT, 1957., LABUZA, 1968; WOLF et al., 1985) definida pela expressão:

$$a_w = \frac{p}{p^o} \quad (2.46)$$

Onde:

p : pressão de vapor de água exercida pela água do alimento na interfase sólido-gas

p^o : pressão de vapor de água pura á mesma temperatura

2.5.2 Alimentos com alta atividade de água

Um valor elevado de atividade de água significa que o alimento possui água livre dentro da matriz; portanto, a camada de gás em equilíbrio com o alimento apresentará uma maior pressão parcial de vapor de água. Por exemplo, valores de a_w entre 0 e 0,20 indicam que a água está fortemente ligada, enquanto valores de a_w na faixa de 0,7 e 1,0 expressam que a maioria da água encontra-se livre. Quando sais ou açúcares estão dissolvidos na água, o valor da pressão parcial do vapor da água no sistema cai e então a atividade de água fica reduzida (VELEZMORO, 1999).

Alimentos de umidade intermediária, são aqueles que têm alto conteúdo de umidade comparado com os alimentos secos e que são comestíveis sem rehidratação. Eles são projetados para serem estáveis na vida de prateleira sem uso de refrigeração na sua distribuição. A atividade de água (a_w) dos produtos de umidade intermediária se encontram aproximadamente na faixa de 0,60 a 0,85, com uma atividade de água máxima de 0,85 o qual corresponde o valor limite para inibir o crescimento do aeróbio *Staphylococcus aureus* (CHIRIFE & FAVETTO, 1992).

FERRO FONTAN et al. (1981) assumem que atividades de água entre 0,65 e 0,90 correspondem a alimentos de umidade intermediária. O ajuste de a_w pela adição de umectantes, nestes tipos de alimentos, é limitado por fatores de segurança, concentrações efetivas, compatibilidade com a natureza do alimento e mudança no sabor ou na cor nas concentrações usadas (TROLLER, 1989). As substâncias mais empregadas para reduzir a atividade de água são: glicerol, cloreto de sódio, propileno glicol e vários açúcares como frutose, sacarose e xarope de milho. O controle da atividade de água pode também ser obtido por combinação dos solutos mencionados.

A tabela 2.7, mostra a atividade de água mínima de cerca de 0,93 que seria suficiente para suprimir o crescimento de bactérias patogênicas (pH e temperatura ótimos) de acordo com CHIRIFE e FAVETTO (1992).

Tabela 2.7 Atividade de água mínima para o crescimento de bactérias patogênicas (pH e temperatura ótimos)

Bacteria patogênica	a_w
<i>Campylobacter jejuni</i>	0,990
<i>Aeromonas hydrophila</i>	0,970
<i>Clostridium botulinum E</i>	0,970
<i>Shigella spp.</i>	0,960
<i>Yersinia enterocolitica</i>	0,960
<i>Clostridium botulinum G</i>	0,965
<i>Clostridium botulinum A e B</i>	0,945
<i>Clostridium perfringens</i>	0,950
<i>Vibrio parahemolyticus</i>	0,940
<i>Salmonella spp.</i>	0,940
<i>Escherichia coli</i>	0,935
<i>Listeria monocytogenes</i>	0,930
<i>Bacillus cereus</i>	0,930
<i>Bacillus subtilis</i>	0,910
<i>Staphylococcus aureus (anaeróbio)</i>	0,910
<i>Staphylococcus aureus (aeróbio)</i>	0,860

Fonte: CHIRIFE e FAVETTO (1992)

2.5.3 Isotermas de Sorção

A isoterma de sorção, que apresenta uma relação fundamental entre a atividade de água e o conteúdo da umidade de equilíbrio de um alimento a uma dada temperatura, caracteriza o estado da água no alimento e é de interesse fundamental para diferentes aplicações em ciência e tecnologia de alimentos. No que tange à secagem, as isotermas de sorção são requeridas para determinar o conteúdo de umidade de equilíbrio da amostra em função da umidade relativa (ou atividade de água) do ar de secagem. O conhecimento da isoterma de equilíbrio é também importante para a predição da estabilidade e mudança da qualidade durante a embalagem e armazenamento de formulações de produtos desidratados. (SINGH & SINGH, 1996; PEZZUTTI & CRAPISTE, 1997).

BRUNAUER et. al. (1940) classificou as isotermas de sorção segundo a sua forma em cinco tipos gerais (ver Fig.2.6). Tipo I, é o tipo de Langmuir. Tipo II tem a forma de “S” o sigmoidal, e é uma das relações não lineares que com maior freqüência aparece em distintos tipos de alimentos. As três restantes não têm nome específico, talvez uma característica destacável seja o que as isotermas de tipo III são típicas de produtos ricos em componentes solúveis tais como açúcar ou sal no alimento (RAHMAN, 1995).

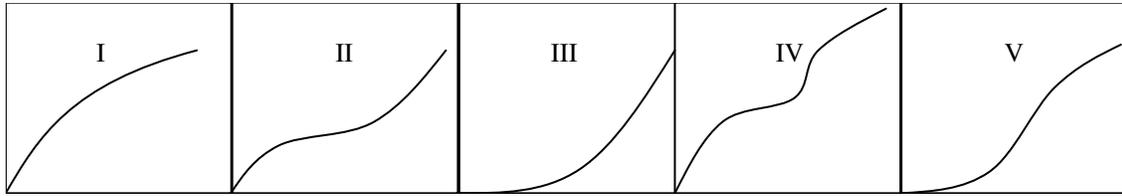


Figura 2.6 Os cinco tipos de isothermas de adsorção de Van der Waals (Brunauer, et al., 1940).

2.5.3.1 Alguns modelos matemáticos de ajuste de isothermas de sorção

2.5.3.1.1 Modelo de BET linearizado

Este modelo foi proposto por Brunauer, Emmett e Teller (1938):

$$\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot X_e} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{a_w \cdot (C - 1)}{X_m \cdot C} \quad (2.47)$$

Onde:

X_e : umidade de equilíbrio do produto (kg água/ kg sólido seco)

X_m : conteúdo de umidade da monocamada

a_w : atividade de água

C : constante relacionada ao excesso de entalpia de sorção

2.5.3.1.2 Modelo de G.A.B.

Este modelo considera três parâmetros relacionados da seguinte forma (ANDERSON, 1946; SARAVACOS et. al. 1986)

$$\frac{X_e}{X_m} = \frac{C \cdot K \cdot a_w}{[(1 - K \cdot a_w)(1 + (C - 1)K \cdot a_w)]} \quad (2.48)$$

Onde:

X_e : umidade de equilíbrio do produto (kg água/ kg sólido seco)

X_m : umidade do produto correspondente à situação no qual os pontos primários de adsorção estão saturados por moléculas de água (conceito equivalente à camada monomolecular de BET)

a_w : atividade de água

C e K : são as constantes de adsorção relacionadas com as interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes em um dado sítio de sorção característica do produto

Os autores estenderam as teorias de adsorção física de Langmuir e BET, resultando numa equação tri paramétrica, conhecida como equação de GAB, matematicamente adequada para aplicações em engenharia e que permite um ótimo ajuste de dados de sorção de quase todos os alimentos até atividade de água de 0,9.

O modelo de GAB foi utilizado em vários laboratórios oficiais de alimentos nos EUA e na União Européia como padrão de descrição e comparação de isotermas por apresentar maior quantidade de parâmetros, sendo recomendada pelo projeto europeu COST 90 (JOWITT et al., 1983).

O modelo de GAB tem as seguintes vantagens:

- a) Tem uma base teórica fundamentada
- b) Descreve a sorção de água de todos os alimentos com atividade de água variando de 0 a 0,9
- c) É uma equação matemática de três parâmetros relativamente simples
- d) Os parâmetros utilizados têm significado físico no processo de sorção
- e) É capaz de descrever algum efeito da temperatura no processo de sorção

Para calcular os parâmetros X_m , C , K usam-se programas de estimação não linear.

2.5.3.1.3 Modelo de Henderson

Este modelo foi proposto por seu autor em 1952. Considera fundamentos termodinâmicos e inclui a temperatura:

$$1 - a_w = \exp[-C(273 + t) \cdot X_e^n] \quad (2.49)$$

Onde:

X_e : umidade de equilíbrio do produto (kg água/ kg sólido seco), expresso em tanto por cem.

- a_w : atividade de água
 C e n : constantes características do material
 t : temperatura do sistema em equilíbrio (°C)

A equação de Henderson tem atingido uma grande difusão no campo da tecnologia de alimentos, reproduzindo bem as isotermas de equilíbrio, para os valores de atividade de água compreendidos entre 0,10 e 0,71 (VIDAL, 1983).

2.5.3.1.4 Modelo de Oswin - modificado

Este modelo matemático considera o efeito da temperatura entre a dependência do conteúdo da umidade de equilíbrio e a atividade de água do produto (VELTCHEV & MENKOV, 2000):

$$X_e = (A + B \cdot t) \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^C \quad (2.50)$$

Onde:

- X_e : umidade de equilíbrio do produto (kg água/ kg sólido seco)
 a_w : atividade de água
 A, B e C : coeficientes do modelo
 t : temperatura °C

2.5.3.2 Calor isostérico de sorção

O calor de sorção é um bom parâmetro para estimar a quantidade mínima de energia ou a força para remover uma dada quantidade de moléculas de vapor de água da superfície adsorvente e permite algumas deduções sobre a microestrutura do alimento e as mudanças físicas que acontecem na superfície dos alimentos. O nível do conteúdo de umidade sobre o qual o calor de sorção aproxima-se do calor de vaporização da água é freqüentemente tomado como limite da quantidade de “água ligada” existente no alimento (DUCKWORTH, 1972).

O conhecimento do calor de sorção é muito importante no projeto de equipamentos e processos (RIZVI, 1986).

Um método usado para a determinação do calor de sorção é a equação integrada de Clausius-Clapeyron (IGLESIAS & CHIRIFE, 1976a):

$$Q_{ST} = -R \left(\frac{dLna_w}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) \quad (2.51)$$

Onde:

- Q_{ST} : calor isostérico (kJ/kg);
 a_w : atividade de água
 T : temperatura (K)
 R : constante dos gases (0,4618 kJ/kgK)

2.6 Textura em peixes

A textura é um importante atributo sensorial de peixes e tem sido medida por uma diversidade de métodos sensoriais e instrumentais. Muitos métodos instrumentais têm sido estudados com o objetivo de substituir a avaliação sensorial de amostras de peixe.

Finas membranas de tecido conectivo, conhecidas como miocomata, dividem o músculo esquelético dos peixes em segmentos chamados miotómos. Cada miotómo é composto de fibras musculares paralelas umas às outras ao longo do eixo longitudinal do peixe e apresentando uma arquitetura na forma de W. As fibras musculares são rodeadas por uma membrana chamada sarcolema, a qual contém finas fibrilas de colágeno. Os miotómos são assim conectados uns aos outros pela miocomata. Cada miotómo é constituído por inúmeras fibras musculares (OGAWA & MAIA, 1999).

A fibra muscular é uma organização celular multinucleada, contendo no interior, inúmeras miofibrilas preenchidas pelo sarcoplasma, sendo coberta externamente pelo sarcolema. No sarcoplasma encontram-se mitocôndrias, lipídeos, grânulos de glicogênio, etc. O músculo consiste de dois componentes principais: o tecido conectivo da miocomata e da matriz extra-celular e as proteínas contrácteis, principalmente actomiosina. Estes dois componentes apresentam diferentes efeitos na textura como um todo. DUNAJSKI (1979),

mostrou que durante o aquecimento, o colágeno se encolhe e então amolece, e o complexo de actomiosina se transforma de um gel pouco consistente, em um complexo desnaturado mais firme. Isto torna difícil de relacionar os atributos de textura de peixe *in natura* com atributos do mesmo material após aquecimento.

Além da estrutura do músculo e das propriedades de seus componentes, em particular, as proteínas do tecido miofibrilar e do tecido conectivo, a textura do peixe é influenciada por muitos outros fatores, tais como espécie, idade, tamanho e estado nutricional; fatores “postmortem” como glicólise, pH e rigor mortis; fatores externos incluindo a temperatura de armazenamento, temperatura de cozimento e a presença de sal (JOHNSTON, 1999).

A textura de carnes é muito diferente da textura de peixes, pois estes contêm menos tecido conectivo e as ligações cruzadas formadas entre as moléculas de colágeno são mais fracas, resultando geralmente numa textura mais frágil e macia (ASHIE et al., 1996).

Mudanças na textura de peixes frescos e processados têm sido relacionadas a diversos fenômenos, tais como degradação das proteínas miofibrilares ou do colágeno, formação de agregados de proteínas ou mudanças ultraestruturais causadas pelo processamento (MORZEL et al., 2000).

A camada monomolecular de dipolos de água, ligados aos grupos polares das proteínas, contribui para o efeito de sustentação da conformação nativa das proteínas. Por outro lado, a água livre, totalizando aproximadamente 80% do conteúdo total de água do músculo, está apenas mecanicamente imobilizada pela rede de filamentos das proteínas e das membranas celulares. Além disso, os lipídeos neutros líquidos são imobilizados pela estrutura física da musculatura. Ambos os componentes tendem a diluir os elementos estruturais e simplesmente diminuir a força mecânica da carne como um todo (DUNAJSKI, 1979).

2.7 Microbiologia do pescado

Tanto o pescado de mar como o pescado do rio tem porcentagem de proteínas e de outros constituintes nitrogenados relativamente importantes. A porcentagem de carboidrato destes pescados é quase nula, enquanto que a porcentagem de gordura oscila desde valores

bem baixos até medianamente elevados, dependendo da espécie (JAMES, 1994). Geralmente admite-se que o tecido muscular interno dos peixes saudáveis é estéril (TARR, 1988).

As bactérias existentes no pescado fresco normalmente encontram-se em três lugares: na mucosa externa, nas guelras e no intestino.

Os pescados frescos que se conservam com gelo são alterados invariavelmente por bactérias, enquanto que os pescados conservados com sal e os desidratados são mais prováveis que sejam alterados por fungos. Foi comprovado que a flora bacteriana do pescado que se está alterando, consta basicamente de bacilos gram-negativos asporógenos dos gêneros *Pseudomonas* e *Acitobacter-Moraxella*. Algumas bactérias que alteram o pescado são capazes de crescer bem entre 0 e 1°C. SHAW & SHEWAN (1996) comprovaram que um grande número de espécies de *Pseudomonas* é capaz de alterar o pescado a -3°C, se bem que de forma lenta.

Nos pescados que contem uma elevada porcentagem de gordura (arenques, cavala, salmão, barrilete, bonito, sardinha, e outros) acontece um processo de oxidação, conforme avança a alteração microbiana.

Para detectar a alteração microbiana do pescado, tem sido utilizado com resultados bastantes bons, a redução do óxido de trimetilamina (TMAO) a trimetilamina (TMA). O TMAO é um constituinte normal do pescado, enquanto que no pescado recém capturado encontra-se uma quantidade de TMA insignificante ou nula. Nem todas as bactérias têm a mesma capacidade para reduzir o TMAO a TMA, e sua redução depende do pH (JAMES, 1994).

O NaCl tem sido utilizado como conservador de alimentos desde a antiguidade. A aplicação se baseia no fato de que a elevadas concentrações, o sal exerce um efeito de desidratação tanto sobre os alimentos como nos microorganismos. A dissolução de sal na água (salmoura) a concentrações de 0,85 a 0,90% (p/p) produz um meio isotônico para os microorganismos não marinhos. Quando se suspendem células microbianas em, por exemplo, uma solução salina a 5% no interior das células, a concentração da água é maior que a

existente no exterior (a concentração de H₂O é máxima onde a concentração de solutos é mínima). Por difusão a água desloca-se desde a zona na qual a concentração é elevada à zona na qual sua concentração é baixa. Neste caso, a água sai das células a um ritmo maior do que entra nas mesmas. A consequência para a célula é a plasmólise, fenômeno que dá como resultado a inibição de seu crescimento e possivelmente sua morte. Tanto as células do tecido do pescado como as células microbianas experimentam plasmólise (encolhimento), fenômeno que dá como resultado a dessecação da carne do pescado, assim como também a inibição e morte das células microbianas. Deve-se usar sal em quantidade suficiente para conseguir um meio hipertônico (JAMES, 1994).

Quanto mais elevada é sua concentração, tanto maiores são seus efeitos de conservação e dessecação. A maioria das bactérias não marinhas pode ser inibida por concentrações de NaCl de 20%. Aos microrganismos que são capazes de crescer em presença do sal e necessitam elevadas concentrações deste composto se lhes denominam halófilos; aos que são capazes de suportar elevadas concentrações de sal, embora não cresçam nelas, se lhes denomina halodúricos.

Os gêneros bacterianos encontrados com maior frequência no pescado e alimentos marinhos são: *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Corinebacterium*, *Enterobacter*, *Enterococcus*, *Escherichia*, *Lactobacillus*, *Microbacterium*, *Moraxella*, *Pseudomonas*, *Psychrobacter*, *Shewanella*, *Vibrio*. Entre os gêneros de fungos encontrados em pescados: *Aspergillus*, *Aureobasidium*, *Penicillium*, *Scopulariopsis*. Os gêneros de leveduras identificados com maior frequência em pescados: *Candida*, *Cryptococcus*, *Debaryomyces*, *Hansenula*, *Pichia*, *Rhodotorula*, *Sporobolomyces*, *Trichosporon* (JAMES, 1994).

Segundo o I.C.M.S.F. (1996) considera-se que o “*Staphylococcus aureus*” é capaz de desenvolver-se em meios cujos valores mínimos de a_w oscilam entre 0,83-0,86, embora, a produção de toxina não se tenha se evidenciado em alimentos com a_w menores que 0,93.

A presença do *Cl. Botulinum* nos alimentos tem muita importância sanitária, devido à alta periculosidade da toxina produzida por estes microorganismos, provavelmente a mais potente de todas as toxinas produzidas pelas bactérias. As a_w mínimas para o crescimento do

Cl. *Botulinum* tipos A, B, e E seriam 0,95, 0,94 e 0,97 respectivamente o que corresponde a concentrações salinas que variam entre 6,5% e 11% (TROLLER, 1989).

Entre os bacilos gram negativos que produzem gastroenterite de origem alimentar, os mais importantes são os representantes do gênero *Salmonella*. A salmonelose é uma zoonose que pode ser transmitida ao homem tanto a partir de animais vivos, como também por consumo de alimentos contaminados. A descoberta de uma salmonela de qualquer serotipo deve ser considerada um risco para a saúde do homem (PRANDL et al., 1994).

Os coliformes são microrganismos indicadores, que se empregam com maior frequência para avaliar a inocuidade e a salubridade dos alimentos que para determinar sua qualidade. O microrganismo *E. coli* é proposto como prova para determinar a potabilidade da água bebida, uso na indústria e nos alimentos que em cifras suficientemente elevadas indicam a possibilidade de contaminação fecal e a possível presença de outros microrganismos enteropatogenos (JAMES, 1994).

A *Listeria monocytogenes* é uma bactéria patogênica anaeróbia facultativa gram positiva, que se encontra nos ambientes agrícolas e de processamento de alimentos. A bactéria é resistente a varias condições ambientais de elevada concentração de sal e acidez. A *Listeria monocytogenes* se desenvolve em condições aeróbias e a baixas temperaturas de refrigeração e sobrevivem por longos períodos nas salas de processamento. Pode-se apresentar nos alimentos após o processo de fabricação devido à contaminação. A *Listeria monocytogenes* foi isolada em alimentos como a leite, queijos, vegetais crus, carnes cruas e peixes crus e defumados (FARBER & PETERKIN, 1991; RYSER & MARTH, 1999; FDA, 2004).

Na tabela 2.8, mostra-se os limites de crescimento para a *Listeria monocytogenes* (SEAFOOD, 2004).

Com a finalidade de avaliar o perigo potencial à saúde do consumidor de pescado defumado a quente, o comportamento da *Listeria monocytogenes* foi estudada durante a defumação e armazenamento de trutas contaminadas experimentalmente (JEMMI & KEUSH, 1992). Os autores concluíram que para uma temperatura interna de 65° C e 20 minutos de

processo de defumação a quente se consegue uma redução $6\log_{10}$ de *Listeria monocytogenes* e que para níveis baixos de contaminação da matéria-prima, o microrganismo referido era facilmente eliminado.

Tabela 2.8 Limites de crescimento para *Listeria monocytogenes*

Fator ambiental	Limite Mínimo	Limite Máximo
Temperatura (°C)	-0,3 a +3	~ 45
Sal (% NaCl, fase aquosa)	< 0,5	12 – 13
Atividade de água (a_w)	0,91 – 0,93	> 0,997
pH (HCl como meio azedo)	4,2 – 4,3	9,4 – 9,5
Acedo láctico (fase aquosa)	0	3,8 – 4,6 mM, MIC de azedo não associado 800 -1000 mM, MIC de lactato de sódio

Fonte: SEAFOOD (2004)

Casos da presença deste microrganismo no produto acabado eram devido a uma contaminação após o processo e que aplicando medidas apropriadas de higiene e tecnológica (HACCP) este tipo de problemas poderia ser evitado. Nessa mesma pesquisa observaram um incremento significativo da *L. monocytogenes* durante o armazenamento das trutas defumadas a quente à temperatura de 8-10°C. Isto poderia representar um perigo para o consumidor se armazenar esse tipo de produto por longos períodos de tempo. Assim é de grande importância armazenar o pescado defumado a quente a uma temperatura de 4°C ou menos.

A defumação líquida foi reportada ter efeitos inibitórios sobre a *L. monocytogenes* em salsichas, causando mais de 99,9% de redução de *L. monocytogenes* depois de 72h a 4°C (MESSINA et al., 1988) e em filés de sardinha defumada (BELTRAN et al., 1989).

O isolamento de *L. monocytogenes* de pescados cozidos e pasteurizados e os resultados contraditórios obtidos sobre a resistência térmica dessa bactéria, tem aumentado a preocupação sobre a efetividade do processo de pasteurização empregado pela indústria da pesca. Recentes estudos tem mostrado que *L. monocytogenes* pode ser facilmente destruída pelo tratamento de pasteurização, no entanto tem-se observado que as características do produto como o conteúdo de gordura pode jogar um papel importante na resistência térmica de *L. monocytogenes* nos produtos derivados da pesca, portanto, a aplicação do resultado de uma resistência térmica de um produto para o outro pode ser perigoso (BEM EMBAREK, 1994).

3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Matéria-prima

O peixe usado neste trabalho foi o Bonito (*Sarda sarda*). Os pescados foram mantidos em gelo imediatamente após a captura e transportados para o laboratório de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas-Unicamp. Foram avaliadas as características físicas, como tamanho e peso, para depois proceder-se à análise química, onde o pescado foi caracterizado quanto ao conteúdo de proteínas, cinzas e lipídeos de acordo com AOAC (1995). Como agente osmótico empregou-se a solução de cloreto de sódio em várias concentrações.

3.1.2 Insumos: Solução osmótica e fumaça líquida

Para preparar a solução osmótica usou-se água destilada e sal de consumo humano tipo refinado extra iodado de alta disponibilidade comercial no Brasil. As concentrações da solução osmótica utilizadas, segundo o planejamento experimental, foram: 5, 10, 15, 20 e 25% (p/p) de cloreto de sódio.

A fumaça líquida usada para o processo de defumação por aspersão foi adquirida da empresa brasileira ADICON Indústria e Comércio de Aditivos Ltda (São Bernardo do Campo-SP). Apresenta-se como um líquido de coloração marrom escuro, e odor característico de defumado, as especificações do fabricante foram as seguintes: densidade (1.080-1.160kg/m³), compostos aromáticos (15,0-22,0mg/ml), acidez total (como ácido acético 13,0-16,0%).

3.1.3 Processo aplicado para o estudo dos mecanismos combinados da desidratação osmótica, defumação líquida e secagem.

Os estudos foram realizados com filés, obtidos pela seguinte seqüência: Recepção da matéria-prima em estado fresco e lavagem, evisceração, lavagem, corte em filés, tal como apresentado no fluxograma de processamento na Fig. 3.1.

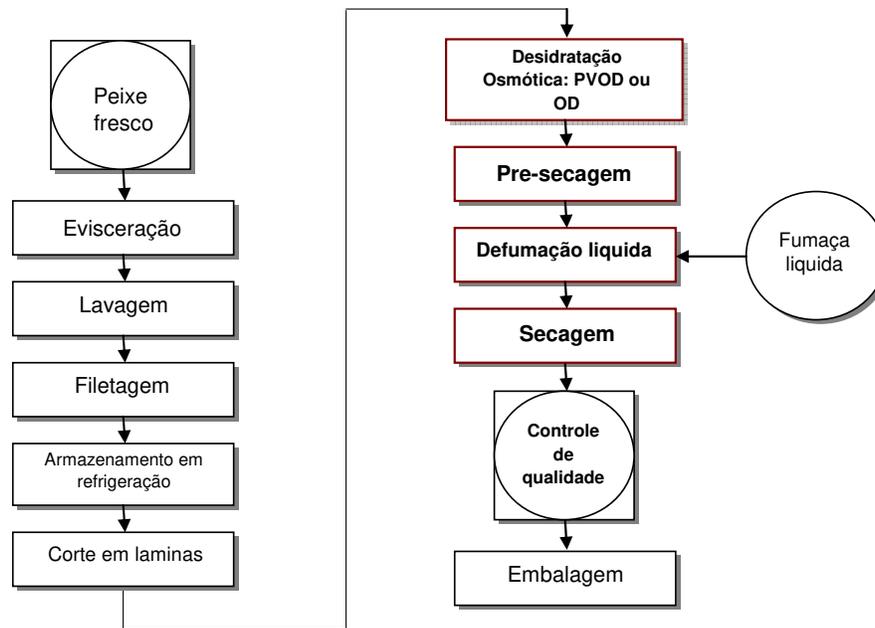


Figura 3.1 Fluxo de processo PVOD ou OD - defumação líquida – secagem de filé de Peixe Bonito (*Sarda sarda*).

3.2 Instalação experimental

3.2.1 Desidratação osmótica a vácuo.

O equipamento, construído especificamente para esta operação, é composto basicamente (ver Figuras 3.2 e 3.3) de um cilindro vertical (1) fechado na parte inferior com acesso pela parte superior, com termo regulação própria, através de um sistema de camisa que contém um fluido térmico. Para a formação de vácuo, o sistema apresenta uma bomba de vácuo que opera a diferentes valores de pressão reduzida, e os valores de pressão são transmitidos através do sensor de pressão (10). A bomba de recirculação mantém a temperatura e suspensão de sólidos da solução desidratante homogênea e o controle de vazão foi realizado com medidor e controlador de fluxo (7). Para definir a temperatura nos testes de desidratação osmótica, foi usado um banho termostático para aquecimento e/ou resfriamento. O sistema está provido de um sensor de temperatura (13), que tem como função o controle da temperatura da solução osmótica.

O painel de controle foi programado para aquisição de dados da temperatura da solução osmótica, pressão de vácuo e vazão da salmoura durante o processo de tratamento

osmótico. O sistema proposto é o de recircular a solução de salmoura por uma bomba, evitando assim um sistema de agitação propriamente dito, pois poderia resultar violento e danificar os filés de pescado. Os detalhes da construção do equipamento da desidratação osmótica a vácuo são apresentados no apêndice A.

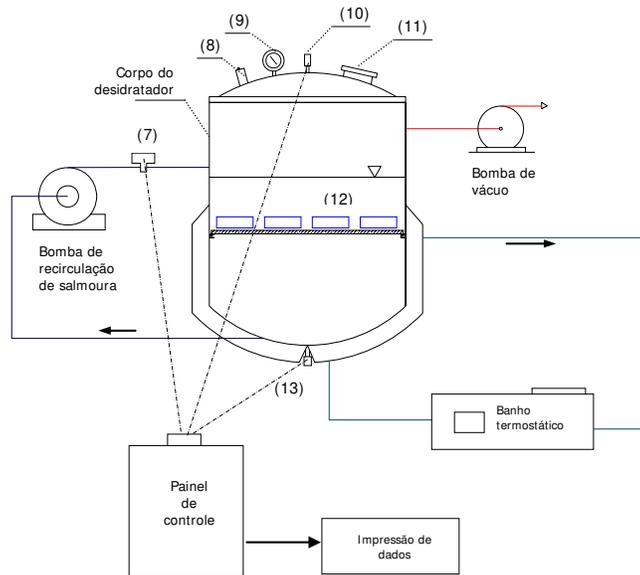


Figura 3.2 Esquema simplificado do Equipamento - Desidratador Osmótico a Vácuo. Nomenclatura dos acessórios: (7) controlador da vazão, (8) iluminador, (9) manovacuômetro, (10) sensor de pressão, (11) janela de observação, (12) bandeja de amostras, (13) sensor de temperatura.

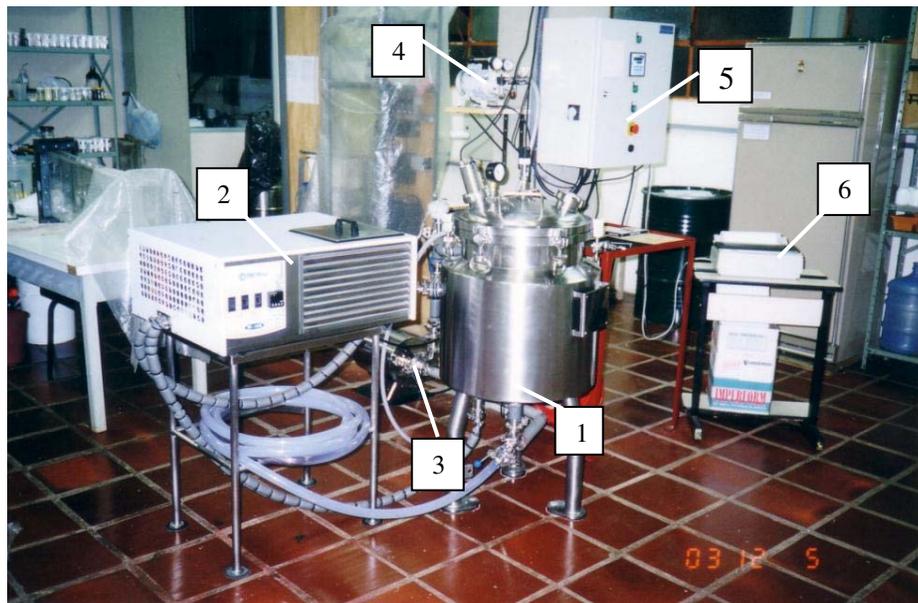


Figura 3.3 Laboratório do Departamento de Engenharia de Alimentos-DEA-FEA-UNICAMP. Equipamento de desidratação osmótica com e sem vácuo (PVOD – OD). 1. corpo do desidratador, 2. banho termostático, 3. bomba de recirculação de salmoura, 4. bomba de vácuo, 5. painel de controle e 6. Impressora.

3.2.2 Defumação líquida

Para a defumação líquida, foi utilizado um sistema de aspersão, apresentado na Fig. 3.4, e o bico aspersor na Fig. 3.5. A solução da fumaça líquida e um fluxo de ar atmosférico em forma separada foram alimentados ao pulverizador tipo “*spray*” à temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, e ambos os fluidos misturaram-se dentro do bico aspersor. Em seu interior, a energia de pressão converte-se em energia cinética à saída do orifício do bico aspersor, dando como resultado um filme líquido a alta velocidade que se desintegra em um filme tipo “*spray*” no tanque de aspersão, obtendo-se grandes superfícies interfaciais de contato entre o produto e a fumaça líquida. O sistema de aspersão foi composto por um compressor tipo paleta marca Fisaton de 300W com uma capacidade de vazão de ar de 37l/min a fluxo aberto. Foi utilizado um rotâmetro marca VEB MLW PRUFGERATE-WERK tipo 2150512, composto de um tubo de boro silicato tipo Pirex protegido por uma carcaça de aço inox 316, e o flutuador de aço inox. O medidor movimenta-se verticalmente ao longo de um eixo tipo guia. A precisão é de $\pm 2\%$ a plena escala para uma pressão de trabalho de 14,7psi ($101\,352\text{Pa}$), contando com um pulverizador em aço inox, para entrada de ar e líquido respectivamente, marca Spraying systems Co. 1/8 JBC SS, uma bomba peristáltica marca Cole Parmer tipo Master Flex modelo 7014-52, Pat. No. 3.358.609 e um recipiente de fumaça líquida à pressão atmosférica.

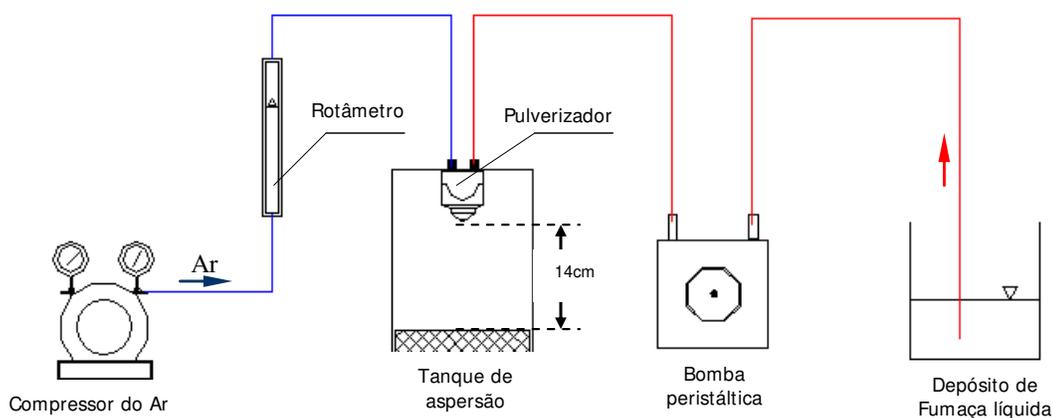


Figura 3.4 Sistema de pulverização da fumaça líquida.



Figura 3.5 Bico pulverizador do sistema de aspersão na defumação líquida. Vista de perfil e frente

3.2.3 Secagem por ar quente

Utilizou-se para a secagem um secador de bandejas marca Proctor & Schwartz serie No. 11556 da Planta de Operações Unitárias e Engenharia de Processos do Instituto de Tecnologia de Alimentos de Campinas - ITAL.

O secador (Fig. 3.6) consiste de um corpo metálico vertical de 2100x1800x1050mm, com compartimentos de encaixe de bandejas na parte central. O secador foi previamente condicionado com um túnel de madeira para reduzir os efeitos de turbulência da massa do ar de secagem no interior e poder estudar a cinética da secagem, mantendo as condições do ar estáveis e permanentes sob a superfície do produto, como é apresentado na Fig. 3.7a. Na Fig. 3.7b apresentam-se as bandejas de 215x175x5mm usadas durante os ensaios de secagem.

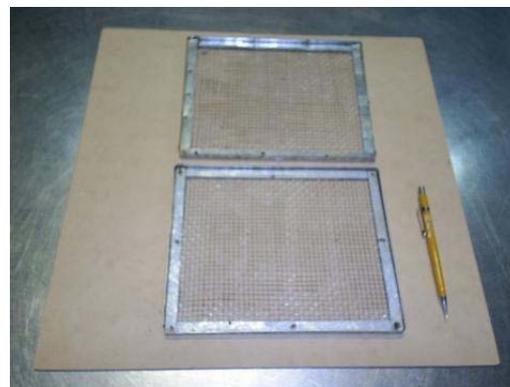
O aquecimento de ar foi feito através da circulação de ar aquecido por um conjunto de resistências elétricas controladas por um variador de temperatura marca COEL de 0 a 200°C e de termopares calibrados para a medida da temperatura do ar no secador.



Figura 3.6 Secador de Bandejas Proctor & Schwartz- Planta de Operações Unitárias-ITAL



(a)



(b)

Figura 3.7 (a) Corpo do túnel de madeira acondicionado dentro do secador Proctor & Schwartz de bandejas com orifícios para colocar o anemômetro e termopares para os testes de secagem de filés de Bonito; (b) Bandejas usadas nas experiências de secagem de filés de peixe.

As condições psicrométricas do ar de secagem na entrada do secador foram medidas com termômetro psicrométrico (temperatura de bulbo seco e úmido) adaptados para tal efeito, com uma velocidade do ar de 3m/s e sem radiação térmica. O corpo do túnel de madeira possui orifícios, permitindo a instalação de termopares e de um anemômetro para o controle da temperatura da amostra. A leitura da temperatura foi feita por um indicador de temperatura tipo T, Cole-Parner modelo 8536-25; e da velocidade do ar durante a secagem foi feita com um anemômetro digital marca Lutron AM-4202 +/- 0,01m/s.

3.3 Métodos experimentais

3.3.1 Filés de pescado

Nos ensaios de laboratório, trabalhou-se com filés de pescado fresco procedentes do porto de Santos, e comercializados no mercado municipal da cidade de Campinas, São Paulo. As amostras foram transportadas em uma caixa térmica e misturadas com gelo na proporção de 3:1 (peixe/gelo). O tempo de transporte até o laboratório de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, - onde foi realizada esta pesquisa - foi sempre menor do que 2 horas.

3.3.2 Preparo da matéria-prima

Para o preparo da matéria-prima, as vísceras foram eliminadas manualmente através de um corte na região abdominal desde a cauda até a cabeça e se realizaram os cortes para a obtenção de filés com pele, que foram lavados com água destilada, acondicionados em filmes plásticos e resfriados a 1°C. As amostras resfriadas foram cortadas em dimensões de 0,07m. de comprimento, 0,05m. de largura e 0,01m. de espessura, com um peso médio de 45gramas.

Na Fig. 3.8, mostra-se o esquema dos cortes realizados no filé, para todos os ensaios experimentais.

Após o corte, as amostras foram pesadas e acondicionadas individualmente em bandejas perfuradas de aço inox, para o posterior processo de desidratação osmótica.

A razão da manutenção da pele nos filés do bonito (*Sarda sarda*) neste processo é devida à fina camada de gordura, que se encontra acumulada entre a pele e os músculos, fato que durante a defumação e a etapa térmica da secagem acarreta transformações dentro da estrutura muscular do filé, melhorando a palatabilidade, intensificando o sabor e o aroma e permitindo obter uma textura final não lenhosa.

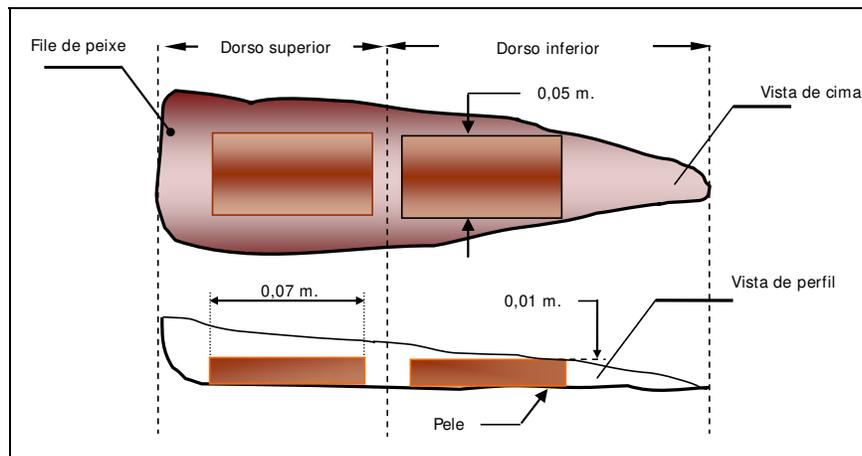


Figura 3.8 Esquema para o preparo das amostras com pele vista de cima e de perfil, respectivamente.

3.3.3 Processo da desidratação osmótica a vácuo

Os filés, previamente secos em papel absorvente, pesados e identificados, foram colocados no desidratador a vácuo, juntamente com a solução osmótica de cloreto de sódio em concentrações definidas. Manteve-se uma determinada temperatura e pressão de vácuo (tempo de pulso foi de 10 minutos para todos os testes) no desidratador. Tomaram-se amostras segundo o planejamento experimental. Para os testes de desidratação osmótica a pressão atmosférica seguiu-se o mesmo procedimento, sem usar a bomba de vácuo.

A vazão da solução desidratante foi mantida constante em um valor de $2,50\text{m}^3/\text{h}$. A altura da solução osmótica sobre a superfície das bandejas foi mantida constante em 5cm. As amostras de filés foram drenadas e colocadas sobre papel absorvente para a remoção da solução em excesso, e pesadas. Em seguida, realizou-se a análise para a determinação de

perda de água, umidade, ganhos de sólidos, concentração de cloreto de sódio e atividade de água.

Para o cálculo da perda de água e ganho de sal foram utilizadas as equações 3.1 e 3.2 resultantes do balanço de materiais, tais como as apresentadas por FITO & CHIRALT (1997). As concentrações de sal, umidade e atividade de água foram determinadas em triplicata.

Para o cálculo da difusividade efetiva, foi utilizada a equação (3.13).

3.3.3.1 Planejamento experimental da desidratação osmótica a vácuo

Utilizou-se um delineamento experimental Composto Central, que consiste de um planejamento fatorial completo 2^4 , 08 pontos axiais (níveis ± 2) com 03 pontos centrais (nível 0) totalizando 27 ensaios, realizados em triplicata e de forma aleatória, determinando-se as condições ótimas do processo. No total, foram feitos 81 ensaios. O planejamento com os níveis codificados é apresentado na tabela 3.1. Cada fator foi estudado em 5 níveis diferentes, conforme mostra a tabela 3.2.

Tabela 3.1 Planejamento experimental para o estudo das condições da PVOD de file de peixe.

Nº ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Concentração (%)	Pressão de vacuo (mbar)
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0

Tabela 3.2 Variáveis de Processo e níveis decodificados dos fatores do Planejamento de Composto Central (k = 4)

Fator (Variável Independente)	Código	Níveis				
		-2	-1	0	+1	+2
Tempo (min)	X₁	0	75	150	225	300
Temperatura (°C)	X₂	5	10	15	20	25
Concentração (% NaCl)	X₃	5	10	15	20	25
Pressão de Vácuo (mbar)	X₄	0	50	100	150	200

Os resultados foram analisados através da metodologia de superfície de resposta. As variáveis independentes foram as seguintes: Temperatura (entre 5 e 25°C), concentração de cloreto de sódio (na faixa de 5-25%), tempo de processo (na faixa de 0-300 minutos), pressão de vácuo (na faixa de 0 a 200mbar) mantendo um pulso de vácuo de 10 minutos e uma vazão da solução de cloreto de sódio de 2,5m³/h. A razão entre as massas de amostra e solução de salmoura foi de 40:1 em todos os testes, com o objetivo de manter uma concentração constante da solução osmótica durante o processo da desidratação. As respostas avaliadas foram: Umidade (Y%), Perda de água (WL %), ganho de sólidos (cloreto de sódio) (SG %), concentração de cloreto de sódio (% NaCl) e Atividade de água (a_w).

A variação da perda de água e a variação de ganho de sólidos foram calculadas, segundo as equações:

$$WL = \frac{m_t \cdot x_{wt} - m_0 \cdot x_{wo}}{m_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$SG = \frac{m_t \cdot x_{st} - m_0 \cdot x_{so}}{m_0} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Onde:

m_0 : peso inicial da amostra (g)

m_t : peso da amostra (g) tratada osmoticamente ao tempo t

x_{so} : conteúdo de sólidos solúveis (cloreto de sódio) da amostra inicial (gNaCl/g amostra)

x_{st} : conteúdo de sólidos solúveis (cloreto de sódio) da amostra tratada a um tempo t (gNaCl/g amostra)

x_{wo} : conteúdo inicial de umidade da amostra (g H₂O/g amostra)

x_{wt} : conteúdo de umidade da amostra tratada a um tempo t (g H₂O/g_{amostra}).

Nas condições fixadas no processo, a solução de salmoura não sofreu variações importantes de composição, sendo reutilizada por mais uma vez, após calibrada a concentração de cloreto de sódio na salmoura.

Através da equação de regressão (equação 2.53) para obter os valores preditos e a superfície de resposta (RMS), será otimizado o processo de desidratação osmótica por pulsos de vácuo.

Para a desidratação osmótica com soluções de salmoura, estudou-se um planejamento fatorial fracional (fração um quarto) da forma 2^{k-p} sendo: k_1 : Tempo de processo, k_2 : Temperatura da salmoura, k_3 : Concentração da salmoura, k_4 : Pressão sob a superfície livre da salmoura, k_5 : Tempo de aplicação da pressão de vácuo, k_6 : Vazão da recirculação da solução de salmoura (grau de agitação), k_7 : altura da salmoura (altura da salmoura sob a superfície das bandejas); Ou seja, realizaram-se $(2^{7-4}) = 2^3 = 08$ ensaios, para determinar as variáveis que seriam fixadas no planejamento experimental final. Este planejamento permitiu uma triagem eficaz de um conjunto de sete (07) variáveis, onde se determinou, mediante contrastes, as variáveis que são significantes no processo da desidratação osmótica, que afetam significativamente a variável de resposta. Assim foram separados os fatores que são realmente significativos e que merecem um estudo mais aprofundado, daqueles que não tem importância.

Na tabela 3.3, apresenta-se a faixa dos valores das variáveis, sendo que as variáveis resposta para analisar o efeito da desidratação osmótica foi a incorporação de sólidos (%SG) e perda de água (%WL) no alimento.

Tabela 3.3 Valores codificados do planejamento 2^{k-p}

	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo	Tempo (min)	T° da salmoura (°C)	Concentração da salmoura (%)	Pressão no sistema (mbar)	Tempo de pulso (min)	Vazão (m ³ /h)	Altura de salmoura (cm)
-1	15	5	10	0	5	1	3
+1	60	15	20	100	10	2,5	5

A tabela 3.4, mostra o planejamento 2^{k-p} fatorial fracional (fator um quarto), perfazendo um total de 08 ensaios.

Tabela 3.4 Planejamento fatorial fracionário codificado

Nº de ensaio	1	2	3	(1x2)	(1x3)	(2x3)	(1x2x3)
	Tempo (min)	Tº da salmoura (°C)	Concentração da salmoura (%)	Pressão no sistema (mbar)	Tempo de pulso (min)	Vazão (m³/h)	Altura de salmoura (cm)
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1

Fazendo uso do pacote de Statística 5,0 (STATSOFT, 1997) com o software Experimental Design, analisou-se o efeito das variáveis sobre as variáveis resposta: a velocidade de impregnação de sólidos de cloreto de sódio expressa como fração de ganho de sólidos (%SG) e a perda de água (%WL). Foram encontrados valores significativos para as variáveis de concentração da salmoura, tempo do processo da desidratação osmótica, a temperatura da solução osmótica e a pressão de vácuo sobre as variáveis de resposta já indicadas. Para as variáveis do nível de vazão (grau de agitação no sistema) e altura do líquido da salmoura sobre as superfícies das bandejas, os valores não foram tão significativos como os anteriores, podendo-se observar que o valor atingido pelo tempo de aplicação do pulso poderia ser importante, porém o problema que pode se apresentar é, com a formação dos vapores durante a desidratação osmótica, estes danificariam o mecanismo interno da bomba de vácuo. Por esta razão, nos trabalhos consultados sobre este tema, o tempo de pulso é uma variável fixada e que geralmente se encontra entre 5 e 15 minutos de aplicação (MUJICA-PAZ, 2003; ESCRICHE et. al.; 2000; FITO, 1994).

A temperatura é a terceira variável de maior significância no processo osmótico, e se sabe que quando esta aumenta, os valores das difusividades, tanto da água que sai do sistema alimentício como dos sólidos que entram nela, aumentam.

Da análise das variáveis estudadas, foram estabelecidas as seguintes condições físicas de processamento: vazão: 2,5m³/h, altura da solução osmótica sob a superfície das bandejas: 5cm e tempo de pulso de vácuo: 10min, sendo que as quatro variáveis: concentração e temperatura da solução osmótica, tempo de desidratação e pressão de vácuo, foram analisadas mediante um planejamento composto central, onde foi estudada a influência dos fatores significativos sobre as variáveis de resposta de ganho de sólidos, perda de água, conteúdo de umidade, concentração de cloreto de sódio e atividade de água.

3.3.3.2 Modelagem matemática da etapa de difusão

Em um trabalho sobre desidratação osmótica a vácuo (FITO & CHIRALT, 1997) são discutidas as vantagens e inconvenientes da modelagem da Cinética das mudanças composicionais nos processos de hidratação e desidratação de alimentos, em termos das concentrações da amostra total e da fração líquida. Por um lado, a modelagem das mudanças da composição da fração líquida é de interesse na predição da qualidade e estabilidade do produto. Por outro, a modelagem das mudanças na composição global do produto permite avaliar o desempenho do processo.

Neste trabalho analisa-se a cinética das mudanças da composição da fração líquida do pescado (Z_s) considerando-a de forma simplificada como um sistema binário, constituído pelos componentes água e solutos. Por esta razão, pode-se definir uma força impulsora reduzida (Y) (FITO & CHIRALT, 1997) (equação 3.3) que para cada tempo e condição, será a mesma para qualquer dos componentes da fase líquida.

$$Y = Y_W = Y_S = \frac{Z_{st} - Z_{se}}{Z_{so} - Z_{se}} = \frac{Z_{wt} - Z_{we}}{Z_{wo} - Z_{we}} \quad (3.3)$$

Onde:

Y : força impulsora adimensional

Z_{st} : fração mássica dos sólidos solúveis no tempo t.

Z_{se} : fração mássica dos sólidos solúveis no equilíbrio

Z_{so} : fração mássica dos sólidos solúveis para $t = 0$

Z_{wt} : fração mássica da água no tempo t

Z_{we} : fração mássica da água no equilíbrio

Z_{wo} : fração mássica da água para $t = 0$

Para pequenos valores de solutos ganhos $\Delta M_t^{ST} \leq 0,1$, pode ser assumido que o equilíbrio do sistema pode ser atingido quando:

$$Z_{se} = y^s \quad (3.4)$$

$$Z_{we} = y^w \quad (3.5)$$

Onde Z_{se} e Z_{we} são a concentração de sólidos e água na fase líquida do alimento, em equilíbrio com a solução osmótica. Ao usar as forças impulsoras calculadas deste modo, simplifica-se a definição da concentração de equilíbrio (Z_{se}) já que em uma primeira aproximação, pode-se admitir que $Z_{se} = y^s$, sendo y^s a fração mássica do sal na salmoura.

Assim a equação (3.3) pode-se ser expressa como :

$$Y = Y_w = Y_s = \frac{Z_{st} - y^s}{Z_{so} - y^s} = \frac{Z_{wt} - y^w}{Z_{wo} - y^w} \quad (3.6)$$

A modelagem dos fenômenos de transferência do soluto (Cloreto de Sódio) e de água no músculo de Peixe foi feita através do estabelecimento de uma equação de difusão, assumindo que o transporte total de água e solutos são causados por dois mecanismos:

1) O mecanismo hidrodinâmico que atua por curto tempo ($t_{HDM} \cong 0$) é promovido pelo gradiente de pressão e pode ser avaliado como (FITO & CHIRALT 1997):

$$1 - Y_t^i \Big|_{t=0}^{t=t_{HDM}} = K \quad (3.7)$$

2) Mecanismo pseudo-fickiano, o qual é produzido pelo gradiente de atividades ao longo do tempo pode ser calculado por uma simplificação da equação de Fick considerando o filé de pescado como uma placa plana (CRANK 1975):

$$1 - Y_t^i \Big|_{t=0}^{t=t} = 2 \left(\frac{D_{ef} \cdot t}{\pi \cdot L^2} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

Então resulta que:

$$1 - Y_t^i \Big|_{t=0}^{t=t} = K + 2 \left(\frac{D_{ef} \cdot t}{\pi \cdot L^2} \right)^{1/2} \quad (3.9)$$

Onde:

D_{ef} : coeficiente da difusividade efetiva de água

L : espessura do filé de pescado

Y : força de impulso adimensional

K : parâmetro cinético que apresenta à contribuição do Mecanismo Hidrodinâmico as mudanças em função da composição do alimento na fase aquosa.

A equação simplificada para tempos curtos e usando um sistema perfeitamente agitado (3.10), prediz a proporcionalidade entre o valor de $(1 - Y)$ e a raiz quadrada do tempo. O fator de proporcionalidade que representa a pendente da reta resultante ao representar $(1 - Y)$ vs \sqrt{t} permite calcular a Difusividade efetiva do soluto em processos difusionais ao conhecer as dimensões geométricas da amostra com a equação (3.10).

$$Tangente = 2 \sqrt{\frac{D_{ef}}{\pi L^2}} \quad (3.10)$$

A força impulsora reduzida da composição da fase líquida do produto (FLP) pode ser calculada pelas equações (FITO & CHIRALT 1997):

$$Z^w = x^w / (x^w + x^{ST}) \quad (3.11)$$

$$Z^{ST} = x^{ST} / (x^w + x^{ST}) \quad (3.12)$$

Onde:

x^w : fração mássica de água (kg/kg)
 x^{ST} : fração mássica de sólidos totais (kg/kg)

Os dados experimentais foram ajustados, portanto, à equação (3.13) onde K_1 é uma constante adimensional que representa o resultado de um transporte não difusional de água e sólidos solúveis produzido em tempos bem curtos ($t \rightarrow 0$) por capilaridade ou pela atuação do mecanismo hidrodinâmico (HDM), quando se submete o sistema a pressões de vácuo ou subatmosféricas. A variável K_2 é um coeficiente cinético ($s^{0,5}$) que expressa a influência do tamanho e a forma da amostra, assim como a difusividade sobre a cinética de transporte.

Dos valores de K_2 foram obtidos os coeficientes efetivos de Difusividade para cada ensaio pela equação (3.10)

$$1 - Y_s = K_1 + K_2 \sqrt{t} \quad (3.13)$$

Os dados foram analisados através da aplicação do módulo Experimental Design do Software Statistica 5,0 com análise de variância (ANOVA), (ver apêndice B). Calculou-se o erro relativo médio (MRE%) entre as respostas observadas e os valores preditos pelos modelos.

3.3.4 Secagem por ar quente

3.3.4.1 Desenvolvimento experimental

Utilizou-se um secador de bandejas com ar quente, ajustado durante toda a etapa experimental para operar com 40% de recirculação de ar constituído por sistemas de aquecimento e controle de temperatura.

As amostras desidratadas osmoticamente à vácuo com os parâmetros otimizados foram pesadas, para determinar a massa. Foram analisados o teor de umidade e conteúdo de sal inicial.

Para determinar a cinética de secagem, as amostras foram pesadas inicialmente a cada 10 minutos até completar uma hora, a partir da qual, as amostras foram pesadas a cada 15

minutos até completar a segunda hora, e a cada 30 minutos, até atingir o valor de conteúdo de umidade final de 55 a 57% em base úmida.

3.3.4.2 Estabelecimento das condições de processo da Pré-secagem, defumação líquida e Secagem.

As amostras foram submetidas ao processo de pré-secagem, após serem previamente desidratadas osmoticamente a vácuo nas condições ótimas. As condições de processamento encontram-se descritas a seguir e representadas esquematicamente na Fig. 3.9:

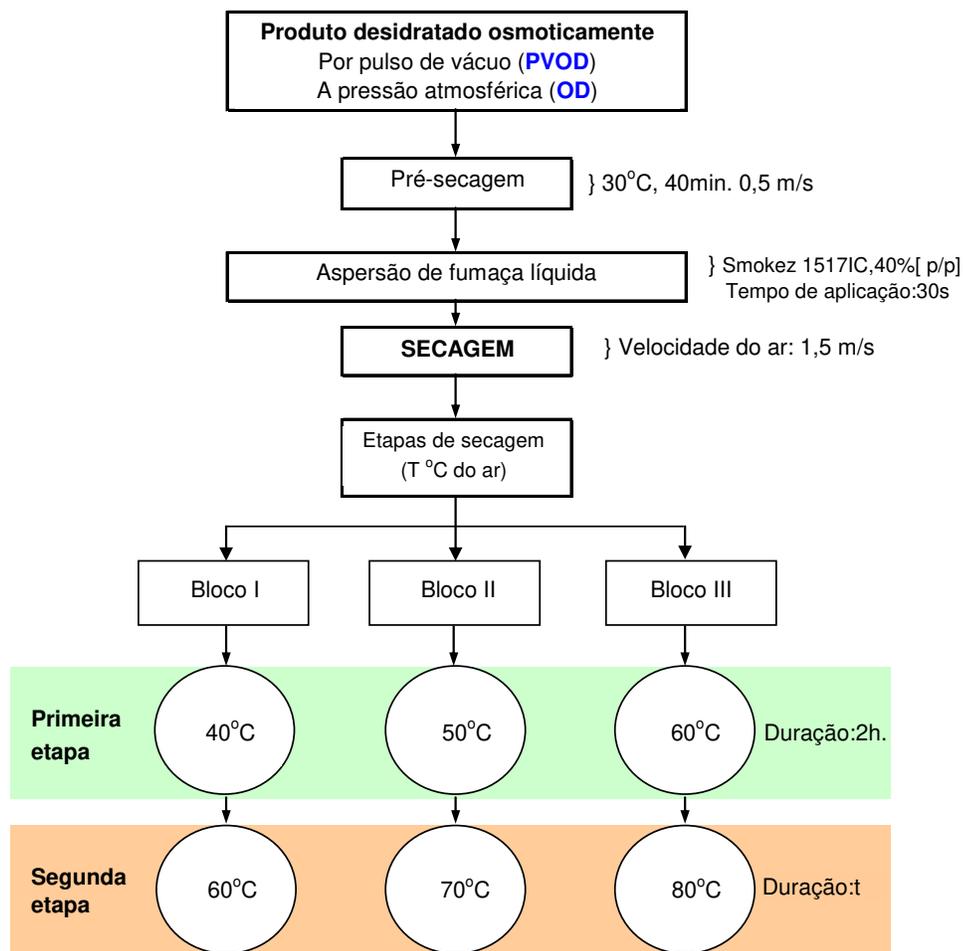


Figura 3.9 Diagrama de fluxo para as experiências de secagem de filés de Bonito com duas etapas de temperatura (*Sarda sarda*)

- Pre-secagem: Os filés salgados foram levados ao secador por quarenta minutos sob uma temperatura de 30°C (umidade relativa do ar 48 %) e uma corrente de ar de secagem de velocidade 0,5 m/s. Esse procedimento foi adotado com a finalidade de evitar a coagulação das proteínas na superfície dos filés, prevenindo, deste modo, a formação de uma superfície dura (crosta) a qual prejudicaria os fenômenos de transferência de calor e massa durante a secagem; além disso, esse procedimento possibilita a obtenção de uma superfície insaturada, o que permite uma maior velocidade de difusão de fumaça líquida no músculo do peixe durante a etapa de defumação.
- Aplicação da fumaça líquida: Usou-se um sistema de aspersão, e as amostras foram defumadas por 30 segundos com uma concentração de fumaça líquida de 40% (p/p) e repouso de 5 minutos. A vazão do ar do bico pulverizador foi calibrada em 60 l/h ($1,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) e a uma pressão de 14,7psi (101.325Pa). O fluxo mássico da fumaça líquida foi regulado a 0,128g/s, com prévia calibração da bomba peristáltica. Entre o bico pulverizador e as amostras, manteve-se sempre uma distância de 0,14m.
- Secagem: Os experimentos foram desenvolvidos em três blocos (Fig. 3.9), sendo cada um deles composto de duas etapas. Em cada um dos blocos, as temperaturas empregadas na primeira e na segunda etapa foram, respectivamente: 40°C e 60°C (bloco I), 50°C e 70°C (bloco II) e 60°C e 80°C (bloco III). A umidade relativa do ar de secagem foi calculada usando o programa Linric Company's WebPsych (LINRIC, 2004), para as temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80°C foram de: 27,6; 16,49; 10,21; 6,52 e 4,29% respectivamente, na tabela 3.5, se apresenta os valores das condições psicrométricas do ar de secagem. A primeira etapa teve duração de duas horas e a segunda perdurou até que os filés atingissem uma umidade final entre 55 e 57% (base úmida). A velocidade de ar de secagem foi de 1,5m/s, valor suficiente para considerar desprezível a resistência da película externa à transferência de massa (PINTO & TOBINAGA, 1991) e o fluxo do ar de secagem foi sempre paralelo em relação ao eixo da dimensão maior dos filés de pescado.

A cinética de secagem foi determinada através das medições da massa (utilizando uma balança eletrônica de precisão marca Marte A200 $\pm 0,001$ g. de precisão), realizadas a intervalo de tempos crescentes, tomando-se como critério que o tempo de secagem seria obtido através da cinética experimental, como o tempo requerido para atingir o conteúdo final de 55-57% de umidade em base úmida. Com a equação (3.14) determinou-se a umidade média a cada tempo:

$$X_t = X_0 - [(m_t - m_0) / s \cdot m_0] \quad (3.14)$$

Onde: X_0 é a umidade inicial em base seca, e m_0 e m_t são as massas inicial e no tempo t , respectivamente e s é a fração mássica do sólido seco inicial em base úmida.

Tabela 3.5 Condições psicrométricas do ar de secagem (valores calculados usando o software de Linric Company's WebPsych, LINRIC, 2004)

Temperatura (°C)		X (kg _{H2O} /kg _{as})	U.R.(%)	i (kJ/kg _{as})	v (m ³ /kg _{as})	t°C_rocio
Condições Iniciais	t _s =25	0,0139	64,33	60,50	0,94	17,81
	t _v =20					
T _{bulbo_seco} de secagem	40	0,0139	27,60	75,97	0,98	17,81
	50	0,0139	16,49	88,27	1,02	17,81
	60	0,0139	10,21	96,58	1,05	17,81
	70	0,0139	6,52	106,89	1,08	17,81
	80	0,0139	4,29	117,20	1,11	17,81

3.3.4.3 Modelagem matemática e cálculo das variáveis difusionais

3.3.4.3.1 Taxa de secagem constante na Pré-secagem

Consideraram-se as correlações dos números adimensionais (Tabela 3.6), usados na avaliação dos coeficientes de transporte de calor e massa durante a taxa de secagem constante na pré-secagem.

O uso de tais correlações matemáticas foi baseado nas seguintes considerações (KROKIDA & MAROULIS, 2002):

- Propriedades físicas constantes
- Sem reações químicas no fluido

- Sem dissipação viscosa
- Sem troca de energia radiante
- Sem pressão ou difusão térmica forçada.

Tabela 3.6 Correlações dos números adimensionais de transferência de calor e massa.

Numero	Definição
Fator de transferência de calor	$j_H = S_i Pr^{2/3}$
Prandtl	$Pr = c_p \mu / k$
Stanton	$S_i = h_c / v \rho c_p$
Fator de transferência de massa	$j_M = (K_M / v \rho) Sc^{2/3}$
Schmidt	$Sc = \mu / \rho D_{AB}$
Reynolds	$Re = \rho d_c v / \mu$

h_c , coeficiente de transferência de calor (W/m²K); K_M , coeficiente de transferência de massa (kg/m²s); D_{AB} , difusividade de A em B (m²/s); k , condutividade térmica do fluido (W/mK); ρ , densidade do fluido (kg/m³); c_p , calor específico do fluido (J/kgK); μ , viscosidade dinâmica do fluido (kg/ms); v , velocidade do fluido (m/s) (PERRY, 1997).

Os cálculos dos coeficientes de transferência de calor e massa fizeram uso das equações 3.15 e 3.16 respectivamente; no apêndice C, apresenta-se a metodologia de cálculo desses parâmetros cinéticos.

$$h_c = \frac{(-dx/dt)_{cte} \cdot r_i}{(a / \rho_{SS}) \cdot (t - t_i)} \quad (3.15)$$

Onde:

$(-dx/dt)$: variação do conteúdo de umidade em base seca em relação ao tempo
(kg_{H₂O} / kg_{SS} · s)

r_i : calor latente de evaporação a temperatura da interface kJ/kg_{H₂O}

A : área de transferência de calor da interface (m²)

t : temperatura do ar de secagem (°C)

t_i : temperatura da interface (temperatura do bulbo úmido do ar de secagem) (°C)

a / ρ_{SS} : densidade de área específica de secagem (m^2/kg_{SS})

$$K_M = \frac{[(-dx/dt)]}{[(a/\rho_{SS}) \cdot \Delta x]} \quad (3.16)$$

Onde:

Δx : gradiente do conteúdo de umidade entre a interface sólida e o ar ambiente (kg_{H_2O} / kg_{ar-sec}).

3.3.4.3.2 Taxa de secagem decrescente

Na Fig. 3.10, uma mudança de temperatura em $\Delta t = 20^\circ C$ no tempo \mathcal{G}_1 , produzirá uma mudança brusca na evolução do conteúdo de umidade do produto, obtendo-se durante esse processo, taxas de secagem com períodos difusionais diferentes.

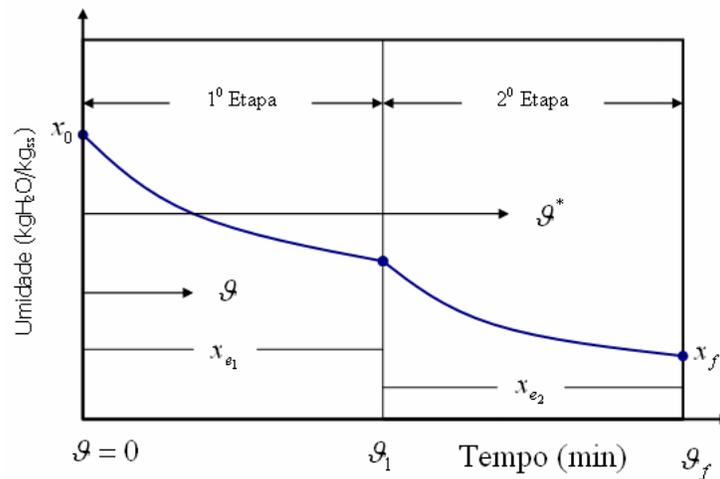


Figura 3.10 Curvas de secagem para duas etapas

A fim de fazer uma comparação da precisão de ajuste dos modelos matemáticos e do modelo difusional na cinética da secagem empregaram-se as equações de Page (modelo totalmente empírico) e o modelo difusional:

- Modelo de Page: Para as etapas de secagem:

Primeira etapa, para as condições: $0 \leq \mathcal{G} \leq \mathcal{G}_1$

$$x(\mathcal{G}) = (x_0 - x_{e_1}) \cdot e^{-K_1 \cdot \mathcal{G}^{n_1}} + x_{e_1} \quad (3.17)$$

Segunda etapa, para as condições: $\mathcal{G}_1 \leq \mathcal{G} \leq \mathcal{G}_f$.

$$x(\mathcal{G}) = (x_0 - x_{e_1}) \cdot e^{-K_1 \cdot \mathcal{G}^{n_1}} \cdot e^{-K_2 (\mathcal{G}^* - \mathcal{G}_1)^{n_2}} + (x_{e_1} - x_{e_2}) \cdot e^{-K_2 (\mathcal{G}^* - \mathcal{G}_1)^{n_2}} + x_{e_2} \quad (3.18)$$

Onde:

$x(\mathcal{G})$: conteúdo de umidade no tempo \mathcal{G} , base seca (kg_{H_2O} / Kg_{SS})

x_0 : conteúdo inicial de umidade, base seca (kg_{H_2O} / Kg_{SS})

x_{e_1}, x_{e_2} : conteúdo de umidade de equilíbrio da 1^o e 2^o etapa respectivamente, base seca (kg_{H_2O} / Kg_{SS}).

K_1, n_1 : constantes da 1^o etapa de secagem (adimensional)

K_2, n_2 : constantes da 2^o etapa de secagem (adimensional)

\mathcal{G} : tempo de secagem da 1^o etapa de secagem (min)

\mathcal{G}_1 : tempo da finalização da 1^o etapa e começo da 2^o etapa (min)

\mathcal{G}^* : tempo de secagem da 2^o etapa de secagem (min).

Os valores das constantes k, n e os valores preditos para cada uma das etapas do processo da secagem foram obtidos, usando o modelo de estimação não linear do Método Levenberg-Marquardt do programa Estatística versão 5,0 da Microsoft, tendo em conta um número máximo de iterações de 100 e tomando o valor de 1×10^{-5} como critério de convergência.

- Modelo Difusional: Para a modelagem matemática da secagem das duas etapas, considera-se um análise de transferência de massa no estado transiente, considerando as três dimensões do eixo cartesiano, utilizando a equação (CRANK, 1975):

$$\frac{\partial U}{\partial \mathcal{G}} = D \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) \quad (3.19)$$

Onde U é a unidade média adimensional de $(U = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e})$, a análise foi feita para uma figura de um paralelepípedo de seção reta e comprimento finito de lados: a , $2b$ e $2c$, tal como se apresenta na Fig. 3.11.

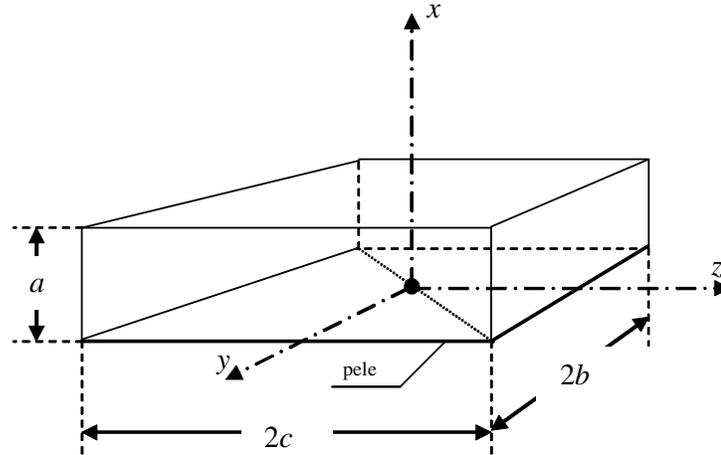


Figura 3.11 Forma do paralelepípedo do filé de peixe.

As condições de contorno para a solução da equação (3.19) foram as seguintes:

CI:	Condições iniciais	$\vartheta = 0$	$U(x, y, z, 0) = U_0$
CC1:	(pele) $x = 0$	$\vartheta > 0$	$\frac{\partial U}{\partial x} = 0$
CC2:	$x = a$	$\vartheta > 0$	$U(a, y, z, \vartheta) = 0$
CC3:	$y = 0$	$\vartheta > 0$	$\frac{\partial U}{\partial y} = 0$
CC4:	$y = b$	$\vartheta > 0$	$U(x, b, z, \vartheta) = 0$
CC5:	$z = 0$	$\vartheta > 0$	$\frac{\partial U}{\partial z} = 0$
CC6:	$z = c$	$\vartheta > 0$	$U(x, y, c, \vartheta) = 0$

Com isto, se obteve uma equação geral para o valor predito da unidade média do filé de peixe com pele para a primeira etapa de secagem (equação 3.20):

$$\frac{x - x_{e_1}}{x_o - x_{e_1}} = \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{w=0}^{\infty} e^{-D_1 \left[\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2}{4a^2} + \frac{(2m+1)^2 \cdot \pi^2}{4b^2} + \frac{(2w+1)^2 \cdot \pi^2}{4c^2} \right] \cdot \mathcal{G}} \frac{1}{(2n+1)^2 \cdot (2m+1)^2 \cdot (2w+1)^2} \quad (3.20)$$

Ao finalizar a 1º etapa de secagem, a evolução da umidade é:

$$\frac{x_1 - x_{e_1}}{x_o - x_{e_1}} = \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{w=0}^{\infty} e^{-D_1 \left[\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2}{4a^2} + \frac{(2m+1)^2 \cdot \pi^2}{4b^2} + \frac{(2w+1)^2 \cdot \pi^2}{4c^2} \right] \cdot \mathcal{G}_1} \frac{1}{(2n+1)^2 \cdot (2m+1)^2 \cdot (2w+1)^2} \quad (3.21)$$

A evolução do conteúdo de umidade na segunda etapa de secagem foi calculada usando a seguinte equação:

$$\frac{x - x_{e_2}}{x_1 - x_{e_2}} = \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{w=0}^{\infty} e^{-D_2 \left[\frac{(2n+1)^2 \cdot \pi^2}{4a^2} + \frac{(2m+1)^2 \cdot \pi^2}{4b^2} + \frac{(2w+1)^2 \cdot \pi^2}{4c^2} \right] \cdot (\mathcal{G} - \mathcal{G}_1)} \frac{1}{(2n+1)^2 \cdot (2m+1)^2 \cdot (2w+1)^2} \quad (3.22)$$

Onde:

- x : umidade da amostra no tempo \mathcal{G} (base seca, kg_{H_2O} / kg_{SS})
- x_o : umidade inicial da amostra (base seca, kg_{H_2O} / kg_{SS})
- x_{e_1}, x_{e_2} : umidade de equilíbrio da primeira e segunda etapa (base seca, kg_{H_2O} / kg_{SS})
- x_1 : umidade da amostra no tempo \mathcal{G}_1 (base seca, kg_{H_2O} / kg_{SS})
- a, b, c : dimensões da amostra (m)
- D_1 : difusividade da primeira etapa de secagem (m^2/s)
- D_2 : difusividade da segunda etapa de secagem (m^2/s)
- \mathcal{G} : tempo (s)
- \mathcal{G}_1 : tempo da finalização da 1º etapa e começo da 2º etapa (s).

Para a aplicação do modelo, considerou-se na somatória os primeiros 40 termos da série e um valor médio da espessura do filé durante o processo da secagem. Foi realizado um processo iterativo de cálculo, até obter um valor da difusividade que permitiria calcular a

umidade média da amostra para o correspondente tempo de secagem. Assim compararam-se as curvas de secagem (umidade da amostra vs tempo) experimental e predito e escolheu-se o melhor valor da difusividade para quando R^2 seja o maior e mais perto a 1, e a media do erro relativo (MRE%) seja menor ou igual do que a 10%. O esquema de calculo que amostra-se na Fig. 3.12 foi o seguinte:

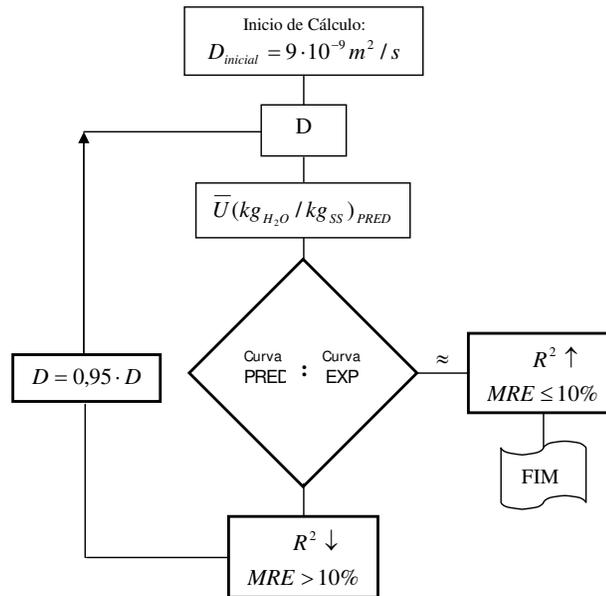


Figura 3.12 Processo iterativo de calculo da difusividade

Os dados experimentais foram analisados, através da aplicação do módulo Experimental Design do programa Statistica versão 5,0 com análise de variância (ANOVA).

Para o calculo do erro relativo (MRE) entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais, aplicou-se a seguinte equação:

$$MRE (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|V_{exp} - V_{pred}|}{V_{exp}} \quad (3.23)$$

Onde:

V_{exp} e V_{pred} : valores experimentais e preditos pelo modelo, respectivamente

n : numero de experimentos

3.3.5 Tratamento térmico

A velocidade de penetração de calor durante a secagem foi medida usando termopares, previamente calibrados, tipo T de cobre-constantan de 4cm de comprimento e colocados no ponto frio do filé de peixe e a leitura da evolução da temperatura foi feita através de um indicador de temperatura com registro digital marca Cole-Parmer (modelo 8536-25). Os valores de F foram calculados e analisados para cada amostra segundo a equação 2.45.

Para efeito de estudo do tratamento térmico, a *Listeria Monocytogenes* foi adotada como o patógeno de referência por ser considerada como o patógeno vegetativo mais tolerante ao calor presente na microflora de pescados, por causar intoxicações alimentares e não formar esporos. Geralmente, uma redução de ordem de magnitude 6 no nível de contaminação é indicado, sendo chamado de processo “6D” (FDA, 2001).

3.3.6 Determinações analíticas

3.3.6.1 Variação de peso

As amostras foram pesadas em balança analítica (Marte A200 \pm 0,001g) antes e depois de processá-las (DO, PVOD), para se obter o peso inicial e o peso final depois do tratamento, deixando-as escorrer sobre o papel absorvente, durante 3-5 minutos.

3.3.6.2 Atividade de água

A atividade de água das amostras foi determinada, em triplicata, utilizando-se um higrômetro eletrônico AquaLab, CX2T (Decagon Devices Inc., USA) acoplado a um banho termostático para manter constante a temperatura, durante as medições.

As amostras trituradas foram colocadas em caixas porta-amostra, mantidas hermeticamente fechadas até a leitura correspondente. Esta se realizava mantendo o porta-amostra até leitura constante a $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, com prévia calibração do aparelho com água destilada ($a_w = 1,000 \pm 0,003$) e cloreto de potássio ($a_w = 0,843 \pm 0,003$) a essa mesma temperatura.

3.3.6.3 Proteínas

A determinação de proteínas foi realizada de acordo com o método de Kjeldahl (AOAC, 1995). A metodologia é apresentada no apêndice D.

3.3.6.4 Gordura

A determinação de gordura foi realizada por extração com Soxhlet, com éter etílico, baseando se no método da AOAC (1995). A metodologia é apresentada no apêndice E.

3.3.6.5 Umidade

Foram quantificadas de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (1976). A metodologia é apresentada no apêndice F.

3.3.6.6 Determinação de cloreto de sódio

A determinação do conteúdo de sal no músculo foi realizada seguindo o método do Instituto Adolfo Lutz (1976). A metodologia é apresentada no apêndice G.

3.3.6.7 Determinação de cinzas

A determinação de cinzas foi realizada segundo o método do Instituto Adolfo Lutz (1976). A metodologia é apresentada no apêndice H.

3.3.6.8 Determinação de pH

A determinação de pH foi realizada em pHmetro Metter Toledo modelo MP125pH Metter, a 25°C, calibrado para a faixa de 4,01 a 7,0.

3.3.6.9 Caracterização colorimétrica

Foi avaliada por meio de espectrofotômetro de bancada Color Quest II (Hunterlab), através da leitura direta dos parâmetros L^* , a^* e b^* do sistema de leitura CIELAB proposto pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) em 1971, utilizando-se o módulo de

calibração de Reflectância Especular Excluída (RSEX) com o iluminante D65 e ângulo de observação de 10°.

Os parâmetros de cor L^* , a^* e b^* podem ser definidos como as coordenadas de um sistema cromático retangular associado a um sistema de coordenadas cilíndricas (L^* , H^* e C^*), onde L^* representa a luminosidade ($L^* = 0$: preto e $L^* = 100$: branco), a^* representa o contraste vermelho-verde e b^* representa o contraste azul-amarelo (HANDPRINT, 2004). A partir dos valores de L^* , a^* e b^* medidos foram calculados os valores de croma (C^*) e tom (H^*), de acordo com as equações:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (3.24)$$

$$H^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (3.25)$$

3.3.6.10 Teste NBVT

Para medir o parâmetro de frescor ou qualidade no pescado, foi quantificada a formação de trimetilamina (TMA), dimetilamina (DMA) e amônia (NH_3) que em conjunto são denominadas bases voláteis totais nitrogenadas, de acordo com o método do Instituto Adolfo Lutz (1976). A metodologia apresenta-se no apêndice I.

3.3.6.11 Densidade aparente

Para determinar a densidade aparente de pedaços de filés de peixe, empregou-se o método de picnometria líquida com benzeno como líquido de deslocamento. As medições foram feitas a 25°C, e o valor da densidade aparente foi encontrado fazendo uso da seguinte equação (CHIRALT, 2002):

$$\rho_a = \frac{(m_1 - m_0) \cdot \rho_L}{m_3 - m_0 + m_1 - m_2} \quad (3.26)$$

Onde:

ρ_a : densidade aparente picnométrica

ρ_L : densidade do líquido

m_0 : massa do picnômetro vazio

m_1 : massa do picnômetro + sólido

m_2 : massa do picnômetro + sólido + líquido

m_3 : massa do picnômetro + líquido

A caracterização físico-química da matéria-prima foi realizada ao início de cada tratamento, realizando-se três repetições em cada determinação.

3.3.7 Determinação da porosidade efetiva

Para a determinação da porosidade efetiva pelo mecanismo hidrodinâmico (FITO et al, 1996) preparou-se uma solução isotônica (de igual a_w que o Bonito: 0,9872) de NaCl, calculando a concentração necessária ($2,35\text{g}_{\text{sal}}/100\text{g}_{\text{agua}}$) mediante a equação de Pitzer (PITZER 1973, PITZER & MAYORGA 1973). Os filés de bonito sem pele e sem espinhas foram cortados em paralelepípedos ($35 \times 25 \times 10$ mm) e identificados mediante um número antes de submetê-los ao processo. As amostras assim preparadas, foram introduzidas na solução isotônica e mantidas sob agitação durante 15min, às pressões de vácuo (50, 150, 250, 400mbar) e 15min à pressão atmosférica, seguindo o mesmo procedimento usado por BUGUEÑO (2000) na determinação da porosidade do salmão.

Posteriormente as amostras foram retiradas do equipamento, secas cuidadosamente na sua superfície e foram registrados os pesos finais das amostras (m_f). Previamente, registraram-se os pesos iniciais das amostras (m_o), volume da amostra (V_m) e densidade da solução ($\rho_{sol.}$).

Segundo a teoria proposta por FITO & PASTOR (1994), a fração volumétrica do poro ocupado pelo líquido (X_v) está expressa pela seguinte equação:

$$X_v = 1 - \left(\frac{1}{r}\right) \quad (3.27)$$

Onde:

r : Relação de compressão: P_{atm} / P_{trab}

A fração volumétrica do líquido que penetrou o produto (X) está definida pela equação:

$$X = \frac{V_{oc}}{V_m} \quad (3.28)$$

$$V_{oc} = \frac{m_f - m_0}{\rho_{solc}} \quad (3.29)$$

Onde:

X : fração volumétrica do líquido penetrado dentro da amostra depois do tratamento

V_{oc} : volume do líquido penetrado (cm³)

V_m : volume da amostra de bonito (cm³)

m_f : peso final da amostra depois do tratamento (g)

m_0 : peso inicial da amostra antes do tratamento (g)

ρ_{solc} : densidade da solução isotônica (g/cm³)

No momento em que se igualam as pressões no sistema: $P_{atm} = P_{trab}$, a força impulsora é:

$$X = \varepsilon_e \left(1 - \frac{1}{r}\right) \quad (3.30)$$

Onde:

X : fração volumétrica do líquido que tem penetrado

ε_e : porosidade efetiva

Da equação 3.30, pode-se calcular a porosidade efetiva (ε_e) para cada uma das pressões de trabalho:

$$\varepsilon_e = \frac{X}{1 - \frac{1}{r}} \quad (3.31)$$

Se as pressões estão abaixo de 600 mbar, a porosidade efetiva (ε_e) se faz constante e a representação gráfica X vs X_v (Fig. 3.13), se ajustará a uma reta, cuja pendente será a ε_e . Desta forma fica determinada experimentalmente a porosidade efetiva do Bonito (*Sarda sarda*).

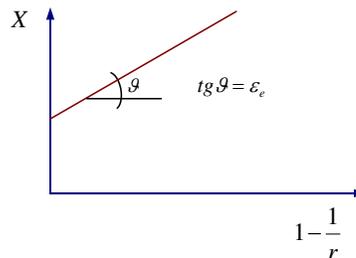


Figura 3.13 Representação gráfica da fração volumétrica do líquido penetrado (X) vs fração volumétrica do poro ocupado pelo líquido (X_v)

3.3.8 Determinação das isotermas de dessorção

Para a avaliação das isotermas de dessorção, as amostras de filé de peixe salgados, defumados e sem pele foram obtidas usando aproximadamente 4,5 gramas de músculo de pescado, cortados em forma de paralelepípedos de 3x4x5mm (com o intuito de melhorar o fenômeno de transferência de massa). Previamente, prepararam-se cadinhos de papel de alumínio acondicionados dentro de cada *cápsula* e estes com as amostras. Posteriormente foram colocadas em potes de plásticos hermeticamente fechados com as soluções de sais recomendadas pelo projeto COST-90 (BERTUZZI et al., 2003), aplicando um repouso de 24 horas para que se produzisse a homogeneização das amostras. As dimensões dos potes usados para o estudo das isotermas apresentam-se na Fig. 3.14.

As isotermas de dessorção foram construídas nas seguintes temperaturas: 5°C, 25°C, 40°C e 60°C. Foram realizadas usando a técnica gravimétrica mediante o método estático com registro descontínuo da variação de peso; utilizando-se sais selecionados que promovem

ambientes com diferentes umidades relativas (tabela 3.7) em seu interior (GREENSPAN, 1977; KITIC et al., 1986).

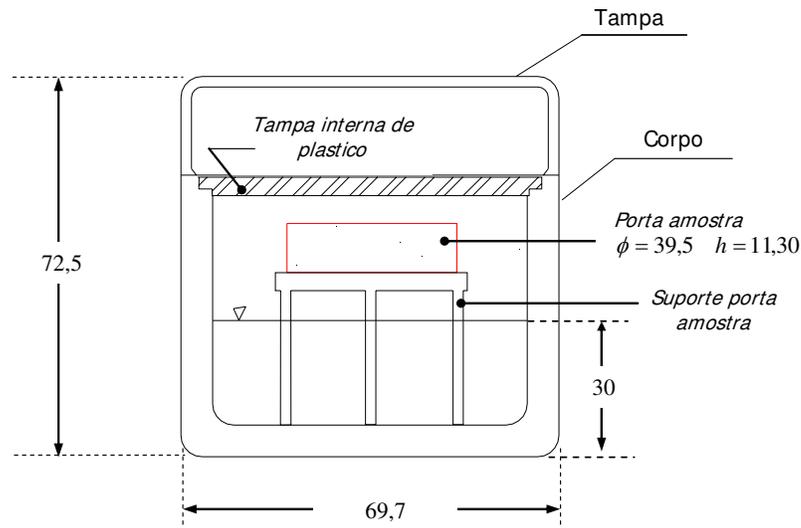


Figura 3.14 Potes usados para a determinação das isotermas de dessorção de filés de Bonito (*Sarda sarda*) salgados PVOD e defumados (medidas em mm).

Para cada temperatura foram usadas 10 soluções diferentes de sais cobrindo uma faixa de atividade de água de 0,11 a 0,90; as medidas foram feitas em triplicatas. As cápsulas contendo as amostras foram pesadas periodicamente em balança analítica (marca Sartorius A200S ± 0.0001 g) a cada 4 dias até que a massa tornou-se constante, depois de aproximadamente 18 a 25 dias. Nesse ponto pode-se dizer que a amostra atingiu o equilíbrio, determinando-se então a umidade final (em base seca) da amostra pelo método de estufa, fazendo uso da seguinte equação:

$$x_{eq} = \frac{m_{eq} - m_s}{m_s} \quad (3.32)$$

Onde:

- x_{eq} : umidade de equilíbrio em base seca (kg_{H_2O} / kg_{SS})
- m_{eq} : massa da amostra quando atingido o equilíbrio (kg)
- m_s : massa seca da amostra (kg)

Tabela 3.7 Sais usados para as isotermas de dessorção

Nº	Formula do sal	Atividade de agua (a_w)			
		5°C	25°C	40°C	60°C
1	LiCl	0,113	0,113	0,112	0,110
2	CH ₃ COOK	0,250	0,225	0,204	0,175
3	MgCl ₂	0,336	0,328	0,316	0,293
4	K ₂ CO ₃	0,432	0,432	0,432	0,432
5	(NO ₃) ₂ Mg	0,589	0,529	0,484	0,473
6	NaBr	0,635	0,576	0,532	0,497
7	NaCl	0,733	0,689	0,661	0,631
8	KI	0,757	0,753	0,747	0,745
9	KCl	0,877	0,843	0,823	0,803
10	BaCl ₂	0,930	0,901	0,893	0,876

3.3.8.1 Ajuste dos modelos das isotermas

Para a determinação dos parâmetros dos modelos das isotermas, usou-se o método de regressão não linear Levenberg-Marquardt do programa Statistica 5.0, com um máximo número de iterações de 100 e um critério de convergência de 1×10^{-5} .

Com o objetivo de definir um modelo para a determinação das isotermas de dessorção de filés de Bonito, foram utilizados quatro modelos propostos na literatura para os ajustes respectivos dos dados experimentais (BET linearizado, GAB, Henderson e Oswin modificado). Os critérios usados para a melhor escolha do melhor ajuste foram os coeficientes de determinação (R^2) e o valor do desvio relativo médio (MRE).

Os melhores ajustes são os que apresentam maior R^2 (próximo à unidade) e menor MRE (próximo a 10%).

3.3.9 Métodos de determinação das propriedades mecânicas

3.3.9.1 Preparação das amostras

Os filés foram cortados em amostras de dimensões aproximadas $20 \times 20 \times 10$ mm. para os ensaios de relaxação de tensões e de compressão uniaxial a altas deformações. Para o TPA,

as dimensões aproximadas eram de 10×14×10 mm. As amostras foram deixadas à temperatura ambiente de 22°C, até que atingissem este valor de temperatura constante. Todas as determinações foram realizadas com o auxílio do texturômetro Universal TA-XT2i (Texture Analyser, Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK) operando em interface com um micro computador. As condições empregadas nos ensaios e o tratamento matemático dos dados obtidos foram definidos após testes preliminares.

3.3.9.2 Compressão uniaxial a altas deformações

A tensão na ruptura foi determinada através de um ensaio de compressão uniaxial a altas deformações da amostra, utilizando uma placa cilíndrica de acrílico lubrificada de 45mm de diâmetro, a uma velocidade de compressão de 1mm/s e 80% de deformação da amostra (SANJINEZ - ARGADOÑA *et al.*, 2002). Os dados da força e altura fornecidos pelo equipamento foram convertidos à tensão de Hencky (σ_H) e deformação (ε_H), considerando o produto incompressível, de acordo com as equações (3.33) e (3.34), respectivamente.

$$\sigma_H = \frac{F(t)}{A(t)} \quad (3.33)$$

$$\varepsilon_H = -\ln\left(\frac{H(t)}{H_0}\right) \quad (3.34)$$

Onde:

σ_H : tensão de Hencky (Pa)

ε_H : deformação (%)

F(t) : força (N) em função do tempo t (s)

A(t) : área (m²) em função do tempo (s), segundo a equação 3.35.

$$A(t) = \frac{A_0 H_0}{H(t)} \quad (3.35)$$

Onde:

A_0 : área inicial da amostra (m^2)

H_0 : altura inicial da amostra (m)

$H(t)$: altura da amostra (m) em função do tempo (s).

A tensão máxima na ruptura e a respectiva deformação foram calculadas pelo valor do pico da curva tensão-deformação para as amostras *in natura*, osmoticamente desidratadas e secas (COSTELL et al., 1997).

Percebeu-se que para as condições previamente estabelecidas, não houve ruptura nas amostras de PVOD seco, OD seco, *in natura* seco e PVOD seco sem fumaça. Por isso, adotou-se o valor de 66% de deformação de Hencky, para que se pudesse comparar o valor da tensão neste ponto em todos os processos realizados.

3.3.9.3 Tempo de relaxação e Tensão Residual

O tempo de relaxação e a tensão residual foram determinados através de um ensaio de compressão uniaxial a baixas deformações da amostra, utilizando uma placa cilíndrica de acrílico lubrificada de 45mm de diâmetro (Fig. 3.15-a) , durante 360s, a uma velocidade de 7mm/s e deformação de 5% da amostra.

As curvas de relaxação de tensões foram calculadas como uma tensão normalizada e seguindo o seguinte ajuste linear (PELEG, 1979):

$$\frac{\sigma_0 \cdot t}{\sigma_0 - \sigma_t} = k_1 + k_2 \cdot t \quad (3.36)$$

Onde:

σ_0 : tensão inicial (Pa)

σ_t : tensão (Pa) em função do tempo (s)

t : tempo (s)

k_1 e k_2 : constantes.

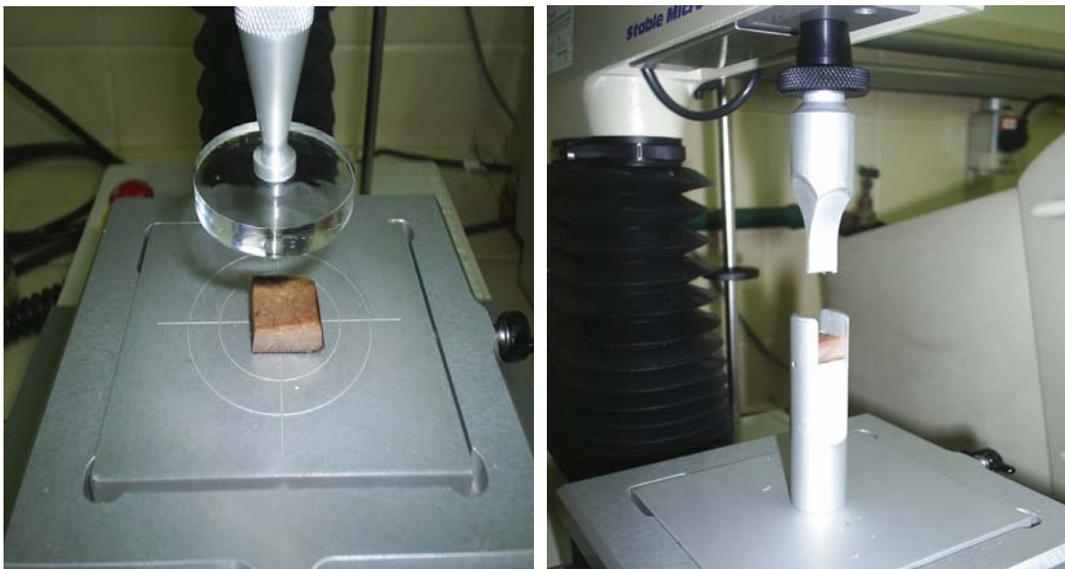
A partir das constantes k_1 e k_2 pode-se calcular o tempo de relaxação (τ) e a tensão residual (S_r), através das equações 3.37 e 3.38 (LEWICKI & LUKASZUK, 2000).

$$\tau = \frac{k_1}{4 - k_2} \quad (3.37)$$

$$S_r = 1 - \frac{1}{k_2} \quad (3.38)$$

3.3.9.4 Análise de perfil de textura (TPA)

O ensaio de TPA foi realizado utilizando-se a sonda “HDP/VB VOLODKEVICH BITE JAWS” com geometria similar a um dente incisivo (Fig. 3.15-b). Este tipo de sonda imita a mastigação, simulando a ação do dente incisivo e é comumente utilizado para medir a dureza, a maciez e a fibrosidade de produtos cárneos. A deformação máxima foi de 75%, a velocidade de compressão foi de 1mm/s e o tempo de espera entre a primeira e a segunda compressão foi de 3 segundos. Todos os parâmetros foram calculados pelo software “Texture Experts”.



(a)

(b)

Figura 3.15 (a) ensaio de tensão - relaxação (b) ensaio TPA

3.3.10 Análise Microbiológica

Analizou-se qualitativamente e quantitativamente os microorganismos segundo padrões estabelecidos pela legislação brasileira, tal como apresenta-se na tabela 3.8 (ANVISA, 2001; ANVISA 2004).

Tabela 3.8 Análise microbiológica de pescado seco salgado e defumado: Limites e tolerâncias

Analises	Legislação
Salmonela (em 25g)	Ausente
Coliformes Totais (NMP/g)	Max. $10^2/g$
Clostrídios Sulfito-redutores (UFC/g)	Max. $5 \times 10^2/g$
Staphylococcus aureus (UFC/g)	Max. $10^3/g$

FONTE: ANVISA (2004)

Nomenclatura:

NMP/g : número mais provável por grama

UFC/g : unidades formadoras de colônias por grama.

As análises microbiológicas foram feitas pelo Instituto de Tecnologia de Alimentos-ITAL de Campinas – São Paulo.

3.3.11 Análise sensorial

A aceitabilidade do Bonito salgado PVOD, defumado com líquido e seco foi avaliada mediante testes sensoriais com a participação de estudantes de graduação, pós-graduação, funcionários e professores. Todos os testes realizaram-se no laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Planejamento Alimentar e Nutrição da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, dotada de cabinas independentes em sessões de manhã (11 às 12h30min).

As amostras de filé de Bonito, uma vez processadas nas condições ótimas de desidratação osmótica, eram pré-secadas, em seguida aplicava-se lhes fumaça líquida por aspersão e logo depois eram secas em um secador de ar quente por convecção forçada de ar. As amostras depois de cumprir com as variáveis de processo de secagem eram armazenadas em refrigeração a 4°C durante 24 horas, antes de proceder a análise sensorial.

A análise sensorial foi de aceitação, utilizando escala hedônica de 09 (nove) pontos, tendo como limites: desgostei extremamente e gostei extremamente, (ficha no Apêndice J) para um painel não treinado de 25 pessoas. As amostras foram dispostas em pires brancos codificados com três dígitos aleatórios e servidas de forma monádica a cada provador situado em uma cabina individual. Para análise dos resultados aplicou-se o ANOVA e o teste de Tukey para observar se existem ou não diferenças significativas entre elas, considerando-se um erro de 5%. No apêndice K apresenta-se a análise estatístico respectiva.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Esquema proposto para a avaliação da matéria-prima

Em função das características próprias do pescado Bonito (*sarda sarda*) do litoral brasileiro, foi elaborado neste trabalho um esquema, que dá pautas de sugestão para avaliar o grau de frescor e qualidade da matéria-prima (Bonito in natura), usando o método de *índice de qualidade* (QIM-Eurofish, 2004), baseado na avaliação objetiva de certos atributos do pescado fresco (pele, olhos, guelras, etc.) utilizando um sistema de pontuação de 0 a 3. Quanto mais baixa pontuação, mais fresco é o pescado. Para este estudo a pontuação máxima aplicada foi de 09 (nove) pontos, feita no momento da compra, fato que proporcionou uma medida confiável e padronizada do limite do grau de frescor do produto, considerada para todos os ensaios.

A tabela dos índices de qualidade para o Bonito é apresentada no apêndice L.

Na Tabela 4.1, é apresentada o resumo estatístico da matéria-prima usada nos testes.

Tabela 4.1 Resumo estatístico do comprimento, peso e espessura da pele do Bonito (*Sarda sarda*)

Resumo estatístico	Comprimento total (cm)	Peso (Kg)	Espessura da pele (mm)
Média	39,42	1,64	0,24
Erro padrão	0,86	0,08	0,01
Mediana	38,00	1,54	0,23
Modo	38,00	1,35	0,17
Desvio padrão	4,23	0,39	0,08
Mínimo	32,00	1,13	0,12
Máximo	47,00	2,60	0,39
Contagem das amostras	50	50	50

Na Fig. 4.1a apresenta-se a forma como a matéria-prima era comprada no mercado central de Campinas; b. ilustra o tamanho padrão da matéria-prima usada para obter os cortes de filés; c. o corte do filé desde um centímetro antes do opérculo até a zona caudal; d. os paralelepípedos de filé obtidos para os estudos dos fenômenos de transporte.

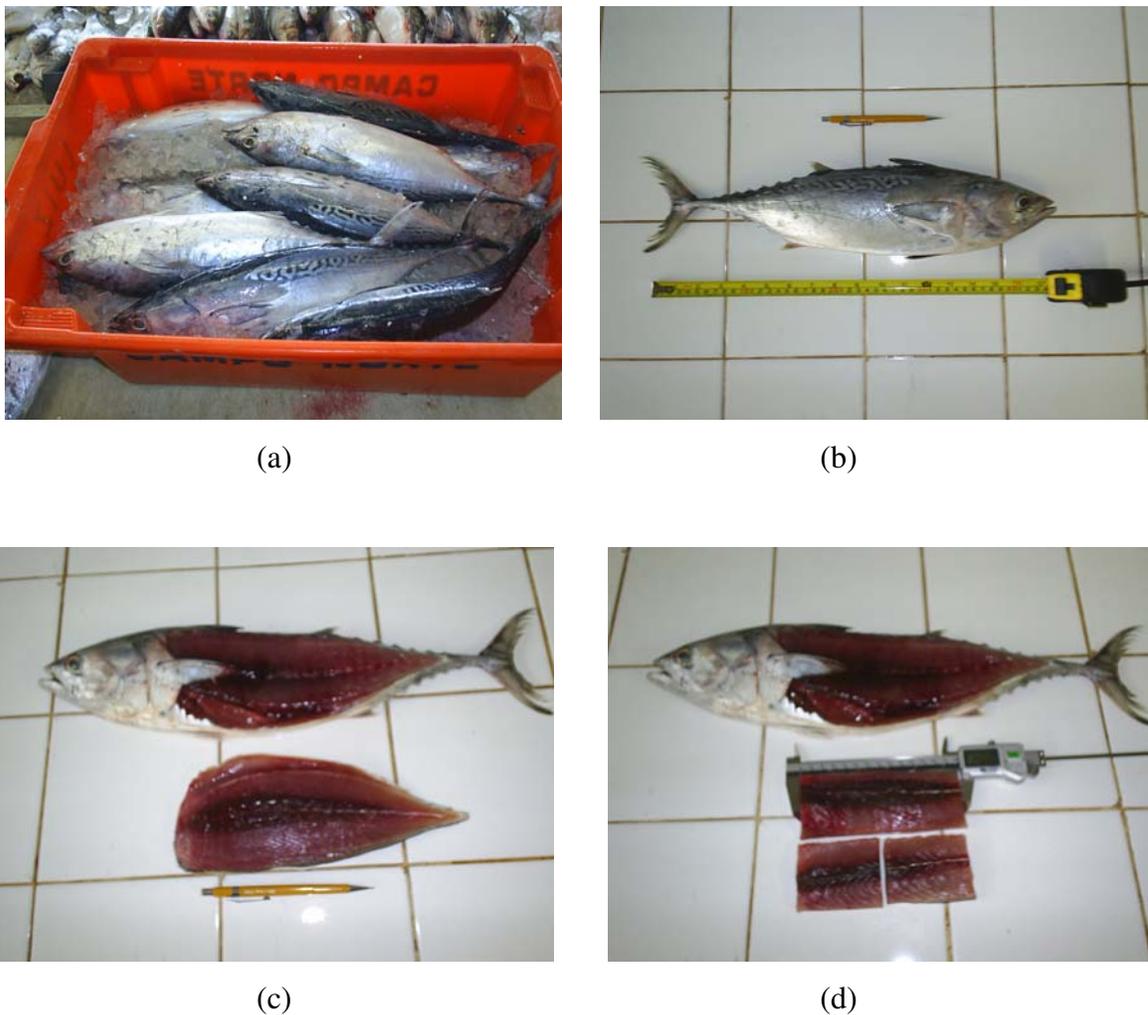


Figura 4.1 Matéria-prima, dimensão padrão e cortes.

4.2 Caracterização físico-química do Bonito (*Sarda sarda*)

A caracterização físico-química da matéria-prima foi realizada no início de cada tratamento, com três repetições em cada determinação. Na Tabela 4.2 são mostrados os valores médios dos parâmetros analisados.

Os valores de umidade, proteína, gordura e cinzas são similares aos apresentados na bibliografia para outras espécies, como salmão (BUGUEÑO, 2000), filés de tilápia (MEDINA, 2003) e filés de mapará (AMARAL, 2005).

Tabela 4.2 Caracterização físico-química da matéria-prima (Bonito in natura).

Características		Valores
Umidade (g água/100 g de bonito)		72,94 ± 1,13
Cloreto de sódio (g de NaCl/100 g de bonito)		0,08 ± 0,01
Proteínas (g proteína/100 g de Bonito)		16,94 ± 0,67
Gordura (g de gordura/100 de Bonito)		6,95 ± 1,25
Cinzas (g de cinzas/100 g de Bonito)		1,39 ± 0,19
pH		5,86 ± 0,02
	L*	34,52 ± 0,30
	a*	3,26 ± 0,45
Cor (na carne vermelha)	b*	15,78 ± 0,88
	H*	1,37 ± 0,03
	C*	16,12 ± 0,89
a _w		0,987 ± 0,001
Nitrogênio Básico Volátil Total (mg NBVT/100g de Bonito)		18,25 ± 0,15
Densidade aparente (kg/m ³)		1.100 ± 7,00

Segundo o regulamento da inspeção industrial sanitária de produtos de origem animal – DIPOA do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (aprovado pelo Decreto nº 2.244 de 04-06-97) o art 443 (DIPOA, 2002), as determinações físicas e químicas para caracterização do pescado fresco em relação ao valor de pH da carne interna devem ser inferiores a 6,5 (seis e cinco décimos) e inferior a 30mg de nitrogênio por 100g de carne para o valor das bases voláteis totais, encontrando-se neste caso a matéria-prima, dentro das normas previstas nesse regulamento.

Segundo PIGOTT & TUCKER (1990), um método para definir a classificação de peixes gordos está baseado na seguinte relação: menor que 2% de conteúdo de lipídeos é um pescado de baixo conteúdo de gordura, entre 2 a 5% é um pescado moderado em conteúdo de gordura e maiores que 5% é considerado um pescado de alto conteúdo de gordura. Os resultados classificam o Bonito como um pescado gordo. Os peixes com alto teor de gordura apresentam uma grande variação no teor de água com a época do ano. De um modo geral,

conforme aumenta o teor de gordura no músculo do pescado, diminui o teor de água na mesma proporção. Desta forma, o conteúdo de água no músculo de pescado gordo situa-se, de um modo geral, na faixa de 60 a 75% de base úmida, dependendo do pescado e da época do ano (GEROMEL & FORSTER, 1982); estes resultados são próximos aos apresentados na Tabela 4.2.

4.3 Resultados da desidratação osmótica

4.3.1 Determinação da porosidade efetiva pelo Mecanismo Hidrodinâmico (HDM)

A porosidade efetiva (ε_e) foi calculada mediante ensaios de impregnação a vácuo, tal como descrito no item 3.3.7 de Material e Métodos, em função da fração volumétrica dos poros ocupados pelo líquido (X_v) dependente da relação de compressão e da fração volumétrica do líquido que penetraram na amostra (X). A Fig. 4.2 apresenta os valores de X vs X_v , a partir da tangente da reta, resultante tal como estabelece a equação 3.32, obtendo-se o valor da porosidade efetiva do Bonito ($\varepsilon_e = 3,2\%$). Realizando o mesmo tipo de determinação, BUGUEÑO (2000) obteve 4,28% em Salmão. Para Sardinha foi de 3,70% (PACHECO et al., 1993) e para Truta de 2,55% (CAMPOS et al., 1993). Por tanto, o resultado está dentro dos valores de literatura.

Essa porosidade será importante na penetração do cloreto de sódio pelo mecanismo hidrodinâmico (HDM).

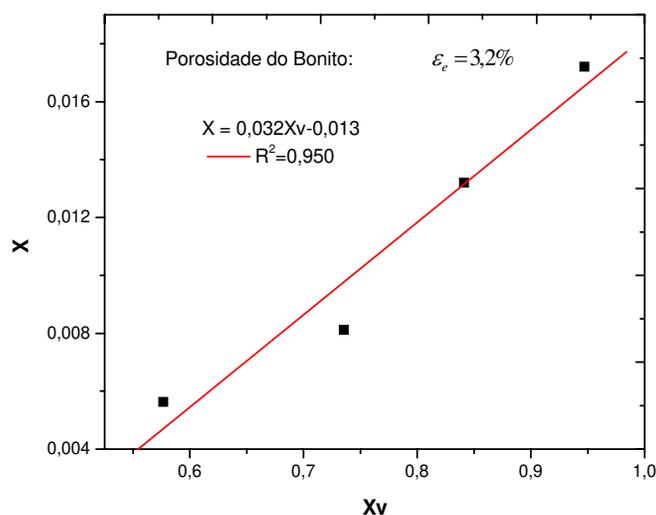


Figura 4.2 Representação gráfica de X_v versus X de Bonito a distintas pressões de vácuo (50, 150, 250 e 400mbar).

4.3.2 Resultados do Planejamento Experimental usando a Metodologia de Superfície de Resposta (RMS)

Na Tabela 4.3 estão apresentados os valores do conteúdo de umidade final (Y%), variação de perda de água (WL%), variação de ganho de sólidos (SG%), concentração de cloreto de sódio (NaCl%) e da atividade de água (a_w) obtidos experimentalmente durante os ensaios do processo de desidratação osmótica por pulso de vácuo do filé de bonito, segundo o planejamento composto central formado por: um planejamento experimental completo de 2⁴, com oito pontos axiais e três centrais.

Tabela 4.3. Resultados do conteúdo final de umidade (Y%), variação da perda de água (WL%), ganho de sólidos (SG%), conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) e atividade de água (a_w) obtidos experimentalmente durante o processo da desidratação osmótica por pulso de vácuo de filé de bonito utilizando uma solução de salmoura.

Nº de ensaios	Variável codificada				Variável real				Respostas				
	tempo (min)	temperatura (°C)	Conc_Salmoura (%NaCl)	Press-vacuio (mbar)	tempo (min)	temperatura (°C)	Conc_Salmoura (%NaCl)	Press-vacuio (mbar)	Y(%)	WL(%)	SG(%)	NaCl(%)	a_w
1	-1	-1	-1	-1	75	10	10	50	72,650	1,670	1,438	1,453	0,977
2	1	-1	-1	-1	225	10	10	50	72,450	2,775	2,807	2,807	0,966
3	-1	1	-1	-1	75	20	10	50	72,500	2,187	1,710	1,747	0,972
4	1	1	-1	-1	225	20	10	50	72,250	4,249	4,477	4,362	0,963
5	-1	-1	1	-1	75	10	20	50	68,380	-3,099	3,268	3,308	0,955
6	1	-1	1	-1	225	10	20	50	66,610	-6,254	5,486	5,868	0,932
7	-1	1	1	-1	75	20	20	50	66,710	-4,416	3,734	3,850	0,952
8	1	1	1	-1	225	20	20	50	64,060	-11,609	7,471	7,095	0,917
9	-1	-1	-1	1	75	10	10	150	71,660	-0,510	1,548	1,584	0,975
10	1	-1	-1	1	225	10	10	150	71,450	2,929	2,714	2,663	0,969
11	-1	1	-1	1	75	20	10	150	72,230	1,960	1,839	1,838	0,972
12	1	1	-1	1	225	20	10	150	71,420	-2,709	3,345	3,242	0,957
13	-1	-1	1	1	75	10	20	150	67,780	-6,176	3,378	3,602	0,953
14	1	-1	1	1	225	10	20	150	66,180	-7,603	4,325	4,784	0,939
15	-1	1	1	1	75	20	20	150	68,480	-4,962	3,689	4,061	0,951
16	1	1	1	1	225	20	20	150	66,560	-8,283	6,253	6,601	0,922
17	-2	0	0	0	0	15	15	100	73,050	0,000	0,000	0,001	0,986
18	2	0	0	0	300	15	15	100	68,050	-3,476	5,646	5,608	0,937
19	0	-2	0	0	150	5	15	100	68,110	-1,989	4,133	4,096	0,953
20	0	2	0	0	150	25	15	100	69,700	-2,859	4,676	4,752	0,947
21	0	0	-2	0	150	15	5	100	73,040	4,707	1,083	1,076	0,981
22	0	0	2	0	150	15	25	100	64,840	-9,631	5,793	5,858	0,925
23	0	0	0	-2	150	15	15	0	69,920	-2,763	3,589	3,573	0,953
24	0	0	0	2	150	15	15	200	70,350	-3,240	4,129	4,011	0,953
25	0	0	0	0	150	15	15	100	69,700	-3,760	3,925	3,872	0,954
26	0	0	0	0	150	15	15	100	69,420	-3,130	4,239	4,244	0,950
27	0	0	0	0	150	15	15	100	69,520	-3,450	4,114	4,073	0,954

Na Tabela 4.4, apresentam-se os coeficientes de regressão dos modelos codificados desenvolvidos na predição das variáveis de resposta analisadas no processo de PVOD em filés de Bonito, para o caso da predição da perda de água, com um R² de 0,926, 0,974 para a atividade de água e de 0,950 para o restante das variáveis: umidade final, ganho de sólidos, concentração de cloreto de sódio na estrutura muscular do peixe.

As transformações do modelo real a partir do codificado estão apresentados na Tabela 4.5, sendo que as variáveis reais são: t : tempo (min), T : temperatura (°C), C : concentração (%) e P : pressão (mbar).

Tabela 4.4 Coeficientes de regressão para as variáveis resposta do processo PVOD em filés Bonito (*Sarda sarda*)- Significativo para $p \leq 0,05$.

Parâmetro codificado	Coeficiente de regressão				
	Umidade final (Y %)	Varição de perda de água (WL%)	Varição de sólidos ganhos (SG%)	Concentração de cloreto de sódio (NaCl %)	a_w
Constante	69,757	-2,838	4,102	3,959	0,952
x_1	-0,809	-0,838	1,149	1,133	-0,010
x_2	----	-0,377	0,360	0,335	-0,003
x_3	-2,427	-3,901	1,131	1,210	-0,014
x_4	----	-0,492	----	----	----
x_1^2	0,183	0,299	-0,326	-0,286	0,002
x_2^2	-0,228	----	----	----	----
x_3^2	-0,219	----	-0,172	----	----
x_4^2	----	----	----	----	----
$x_1 \cdot x_2$	----	-0,812	0,305	0,227	-0,002
$x_1 \cdot x_3$	-0,404	-1,065	0,166	0,192	-0,004
$x_1 \cdot x_4$	----	----	-0,244	-0,223	----
$x_2 \cdot x_3$	-0,208	----	----	----	----
$x_2 \cdot x_4$	0,387	----	----	----	----
$x_3 \cdot x_4$	0,396	0,473	----	----	----
R^2	0,954	0,926	0,954	0,959	0,974
MQ - erro puro	0,020	0,099	0,025	0,035	0,000

(Variáveis codificadas: x_1 , Tempo (min); x_2 , Temperatura (°C); x_3 , Concentração (% NaCl); x_4 , Pressão (mbar).
MQ: média quadrática).

Tabela 4.5 Equação de transformação do modelo real a partir do codificado

Variável	código	Equação de transformação
Tempo (min)	x_1	$x_1 = \frac{t - 150}{75}$
Temperatura (°C)	x_2	$x_2 = \frac{T - 15}{5}$
Concentração (%)	x_3	$x_3 = \frac{C - 15}{5}$
Pressão (mbar)	x_4	$x_4 = \frac{P - 100}{50}$

Na Tabela 4.6, apresenta-se a análise da variância dos modelos. O modelo para cada variável de resposta foi significativo ($p \leq 0,05$) e o componente da falta de ajuste do termo de erro associado com o modelo para os casos de ganhos de sólidos (SG%), concentração de cloreto (NaCl%) na estrutura do filé e atividade de água (a_w) não foi significativo, no entanto pode se observar que para o conteúdo final de umidade (Y%) e a perda ou variação de água (WL%), o F calculado resultou ser maior do que F tabelado, uma vez que a média quadrática do erro puro desses fatores foram bem menores.

Tabela 4.6 Análise de Variância para os Modelos.

Parâmetro	Razão de F ($F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$)				
	Umidade final (Y %)	Varição de água (WL%)	Sólidos ganhos (SG%)	Concentração de cloreto de sódio (NaCl%)	a_w
Modelo	15,82	11,27	18,72	24,78	47,50
Falta de ajuste	1,37	1,09	0,43	0,27	0,11

4.3.2.1 Análise dos efeitos das variáveis de processo sobre a variável de resposta

4.3.2.1.1 Umidade final (Y%)

Os resultados da análise estatística, aplicados aos dados experimentais do conteúdo final de umidade foram determinados através do erro puro, e são apresentados na Tabela 1 do Apêndice M. Os efeitos dos fatores lineares(L), quadráticos(Q) e da interação, em negrito, são significativos com 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos, verificou-se através da análise de variância (ANOVA) a significância da regressão e da falta de ajuste com 95% de confiança ($p \leq 0,05$) tal como apresentado na Tabela 4.6, utilizando o teste F, para o planejamento estudado, conforme dados mostrados na Tabela 2 do Apêndice M.

A partir dos valores de regressão (Tabela 4.4) e as equações de transformação do modelo real a partir do modelo codificado (Tabela 4.5), o modelo real proposto para representar o conteúdo final de umidade (Y%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo

(PVOD) de filés de bonito em solução de salmoura (equação 4.1) foi obtido usando o programa de Wolfram de Mathematica 5,0:

$$Y(\%) = 75,767 - 0,009C^2 - 0,004t + 3,253 \cdot 10^{-5}t^2 + C(-0,095 + 0,002P - 0,001t - 0,008T) + P(-0,047 + 0,002T) + 0,244T - 0,009T^2 \quad (4.1)$$

Onde:

C : concentração de NaCl (%)

P : pressão (mbar)

t : tempo (min)

T : temperatura (°C).

Verificou-se o modelo predito e de acordo com os valores da Tabela 4.7, os valores do desvio relativo podem ser considerados pequenos e menores do que 1,3% .

Tabela 4.7 Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta do conteúdo de umidade final (Y%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura

No de ensaios	tempo (min)	temperatura (°C)	Conc. Salmoura (%NaCl)	Press-vacuó (mbar)	Y(%) experimental	Y(%) predito	Desvio relativo(%)
1	75	10	10	50	72,650	72,900	-0,344
2	225	10	10	50	72,450	72,090	0,497
3	75	20	10	50	72,500	72,542	-0,058
4	225	20	10	50	72,250	71,732	0,717
5	75	10	20	50	68,380	68,478	-0,143
6	225	10	20	50	66,610	66,052	0,838
7	75	20	20	50	66,710	67,288	-0,866
8	225	20	20	50	64,060	64,862	-1,252
9	75	10	10	150	71,660	71,334	0,455
10	225	10	10	150	71,450	70,524	1,296
11	75	20	10	150	72,230	72,524	-0,407
12	225	20	10	150	71,420	71,714	-0,412
13	75	10	20	150	67,780	68,496	-1,056
14	225	10	20	150	66,180	66,070	0,166
15	75	20	20	150	68,480	68,854	-0,546
16	225	20	20	150	66,560	66,428	0,198
17	0	15	15	100	73,050	72,107	1,291
18	300	15	15	100	68,050	68,871	-1,206
19	150	5	15	100	68,110	68,845	-1,079
20	150	25	15	100	69,700	68,845	1,227
21	150	15	5	100	73,040	73,735	-0,952
22	150	15	25	100	64,840	64,027	1,254
23	150	15	15	0	69,920	69,757	0,233
24	150	15	15	200	70,350	69,757	0,843
25	150	15	15	100	69,700	69,757	-0,082
26	150	15	15	100	69,420	69,757	-0,485
27	150	15	15	100	69,520	69,757	-0,341

Na Fig. 4.3 apresentam-se as correlações entre valores experimentais e os valores preditos do conteúdo final de umidade (Y%).

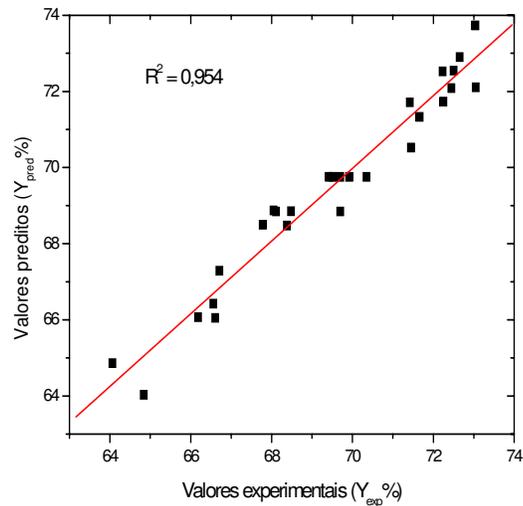


Figura 4.3. Valores experimentais e preditos para a umidade final (Y%)

A concentração da salmoura (L), o tempo de salga (L) e a temperatura (Q) foram encontrados como as variáveis mais importantes do processo, que influenciam no conteúdo de umidade do filé salgado por PVOD. Quanto maior o efeito destas variáveis, menor será o valor da resposta. Uma significativa interação ($p \leq 0,05$) entre o tempo de salga e a concentração e a temperatura e a concentração foi observado. A Fig. 4.4 apresenta a superfície de resposta e de curva de nível para a temperatura de 5°C.

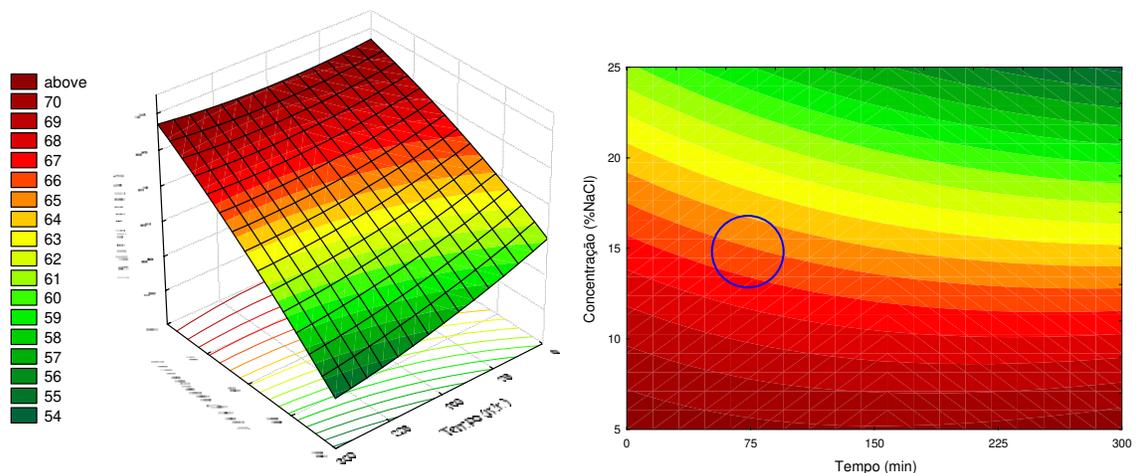


Figura 4.4 Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo final de umidade (Y%), relacionando concentração (%) e tempo de imersão (min) para uma temperatura de 5°C no processo da desidratação osmótica de filés de Bonito.

A variável da pressão de vácuo combinada com as variáveis da temperatura e concentração da salmoura foi significativa ($p \leq 0,05$), e isto pode ser observado nas figuras 4.5 e 4.6, onde se apresentam as superfícies de respostas destas variáveis sobre o efeito da umidade final do produto.

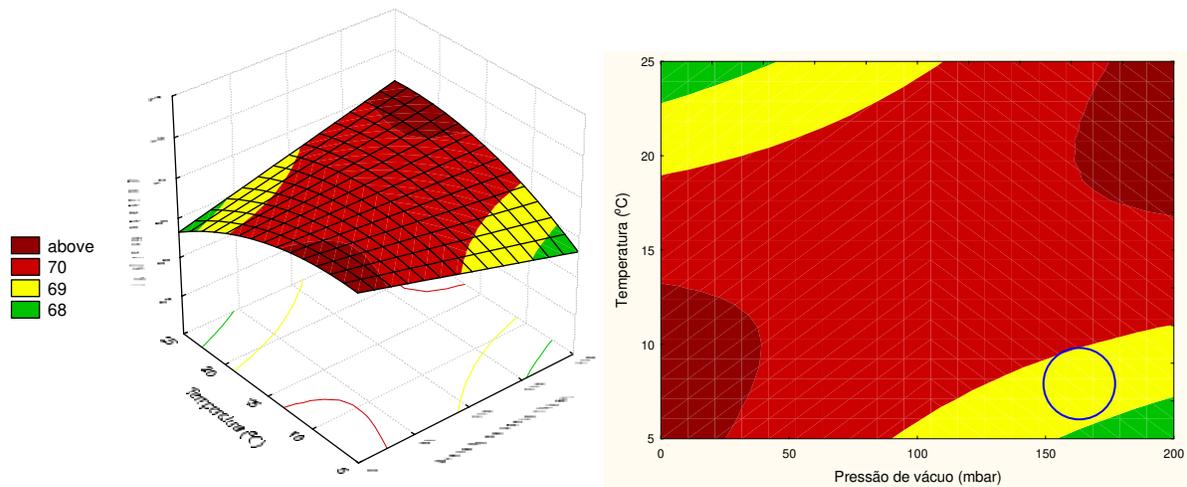


Figura 4.5 Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo final de umidade (Y%), relacionando pressão de vácuo (mbar) e temperatura (°C) para um tempo de imersão de 5min. no processo da desidratação osmótica de filés de Bonito.

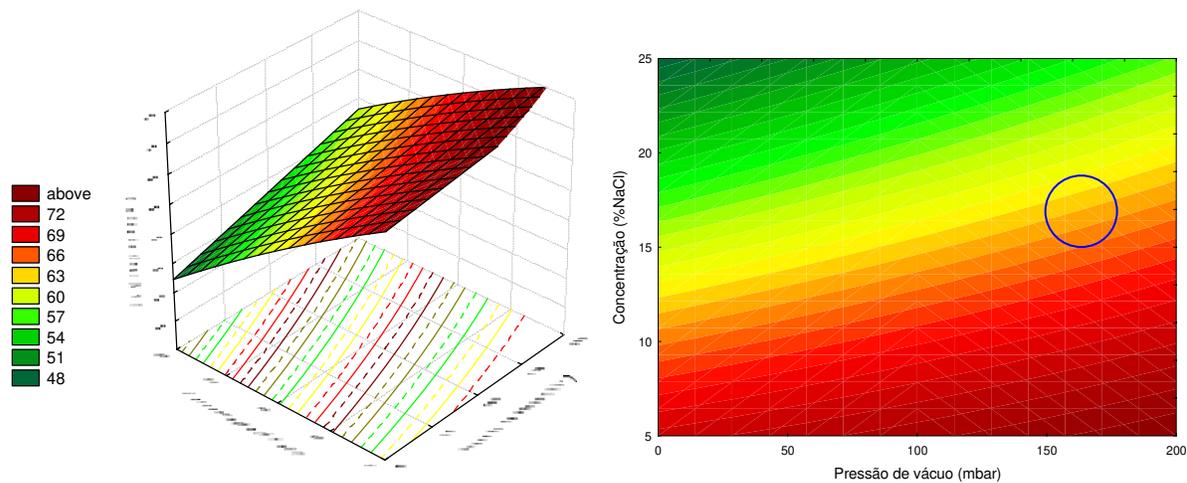


Figura 4.6 Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo final de umidade (Y%), relacionando pressão de vácuo (mbar) e concentração da salmoura (NaCl%) para uma temperatura de 5°C no processo da desidratação osmótica de filés de bonito.

Das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, pode-se observar que usando baixas temperaturas, tal como 5°C (para evitar a degradação biológica do tecido muscular do peixe), uma pressão de vácuo de

150 mbar e trabalhando com uma concentração de salmoura de 15%, o conteúdo de umidade final (base úmida) do produto desidratado estaria na faixa de 67 a 69% de umidade, o que segundo os ensaios preliminares, seria a umidade ótima (faixa ótima 67-70%) para o posterior processo da defumação líquida e secagem. Esse valor de umidade favorece:

1. Um incremento gradual e homogêneo da temperatura dentro do produto, durante a secagem;
2. Conseguir um tempo adequado de tratamento durante a secagem que inative termicamente vários grupos de microorganismos contaminantes;
3. Conseguir em duas etapas de secagem uma umidade final de 55-57% e obter um produto defumado e seco com as características sensoriais aceitáveis pelo consumidor.

4.3.2.1.2 Perda de água (WL%)

Os efeitos lineares(L), quadráticos(Q) e das interações das variáveis independentes sobre a variável de resposta da perda de água (WL%) assim como os resultados na análise estatística podem ser observados na Tabela 3 do Apêndice M. Estes valores foram determinados através do erro puro. Os valores em negrito apresentam-se significativos a $p \leq 0,05$.

Através da Tabela 3 (Apêndice M) verifica-se que os parâmetros significativos tempo (L), temperatura (L), concentração (L) e pressão (L) apresentam um efeito na perda de água. Observa-se também que a interação temperatura×concentração, tempo×temperatura e concentração×pressão são os que apresentam efeito sobre a variável de resposta.

Eliminando os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste com 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância. Na Tabela 4 (Apêndice M) encontram-se os valores calculados e tabelados de F.

A partir dos valores de regressão (Tabela 4.4) e as equações de transformação do modelo real a partir do modelo codificado (Tabela 4.5), o modelo real proposto para representar a perda de água (WL%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo (PVOD) de

filés de bonito em solução de salmoura (equação 4.2) foi obtido usando o programa de Wolfram de Mathematica 5,0:

$$WL(\%) = 5,432 - 0,038P + C(-0,543 + 0,002P - 283,9 \cdot 10^{-5}t) + 0,048t + 5,31 \cdot 10^{-5}t^2 + 0,249T - 216,5 \cdot 10^{-5}tT \quad (4.2)$$

Onde:

- C : concentração de NaCl (%)
 P : pressão (mbar)
 t : tempo (min)
 T : temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Verificou-se que o modelo da perda de água é significativo ($p \leq 0,05$), o valor de R^2 indicou que o modelo explica 92,60% da variação da perda de água. Na Tabela 4.8, se apresentam os valores experimentais com os valores preditos obtidos com a equação 4.2. Observa-se que os valores do desvio relativo são considerados altos, devido ao valor do coeficiente de determinação obtido da equação de regressão, no entanto a equação do modelo pode ser considerada confiável.

Tabela 4.8 Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta da variação da perda de água (WL%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura.

No de ensaios	tempo (min)	temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Conc. Salmoura (%NaCl)	Press-vacuio (mbar)	WL(%) exp	WL(%) pred	Desvio relativo(%)
1	75	10	10	50	1,670	1,666	0,222
2	225	10	10	50	2,775	3,743	-34,887
3	75	20	10	50	2,187	2,535	-15,926
4	225	20	10	50	4,249	1,365	67,875
5	75	10	20	50	-3,099	-4,952	-59,810
6	225	10	20	50	-6,254	-7,134	-14,079
7	75	20	20	50	-4,416	-4,083	7,523
8	225	20	20	50	-11,609	-9,512	18,063
9	75	10	10	150	-0,510	-0,263	48,333
10	225	10	10	150	2,929	1,813	38,091
11	75	20	10	150	1,960	0,606	69,107
12	225	20	10	150	-2,709	-0,565	79,147
13	75	10	20	150	-6,176	-4,991	19,186
14	225	10	20	150	-7,603	-7,173	5,660
15	75	20	20	150	-4,962	-4,122	16,921
16	225	20	20	150	-8,283	-9,551	-15,307
17	0	15	15	100	0,000	0,034	0,000
18	300	15	15	100	-3,476	-3,318	4,546
19	150	5	15	100	-1,989	-2,083	-4,726
20	150	25	15	100	-2,859	-3,592	-25,645
21	150	15	5	100	4,707	4,965	-5,477
22	150	15	25	100	-9,631	-10,640	-10,477
23	150	15	15	0	-2,763	-1,853	32,921
24	150	15	15	200	-3,240	-3,822	-17,957
25	150	15	15	100	-3,760	-2,838	24,532
26	150	15	15	100	-3,130	-2,838	9,342
27	150	15	15	100	-3,450	-2,838	17,751

Na Fig. 4.7, se mostra a correlação dos valores preditos e experimentais da variação da perda de água (WL%).

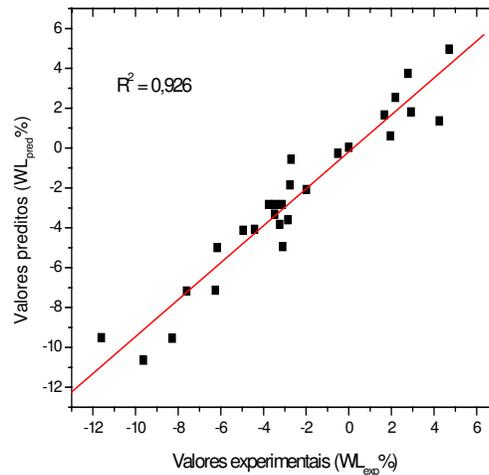


Figura 4.7 Valores experimentais e preditos para a variação da perda de água (WL%).

A superfície de resposta e de curva de nível da Fig. 4.8 foram geradas a partir das variáveis tempo e concentração, podendo-se observar que a perda de água aumenta gradualmente conforme aumenta a concentração da solução de salmoura e o tempo, até atingir um valor máximo de perda de água próximo à -15% (o sinal menos indica que a água sai do alimento). MEDINA (2003) e AMARAL (2005) trabalhando com desidratação osmótica de tilápia e mapará respectivamente, observaram a mesma influência do tempo e da concentração de cloreto de sódio (NaCl) na perda de água.

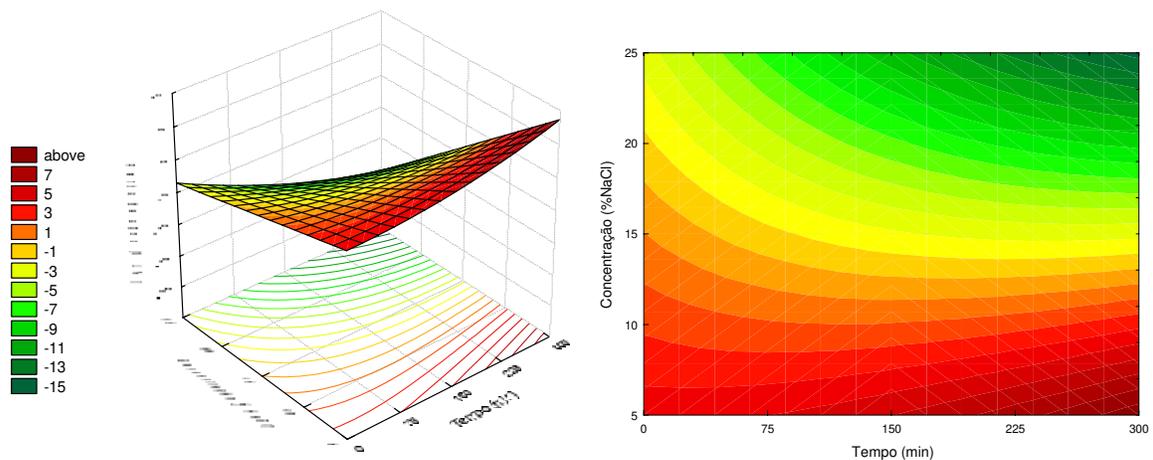


Figura 4.8 Superfície de resposta e curva de nível para a perda de água (WL%) como uma função da concentração da salmoura (NaCl%) e o tempo de imersão (min) para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de Bonito.

A valores menores de tempo e concentração da salmoura (<50min e 10%NaCl) se apresenta o fenômeno de entumescimento do filé de pescado. Este resultado pode ser compatível à mudança de peso e volume do pescado durante a salga a que se refere ZAITZEV et al. (1969). O autor faz referência quando uma ligeira concentração de salmoura é usada, parte da água é absorvida pelo pescado observando-se um entumescimento devido à peptização e a solubilização das proteínas -as quais são insolúveis em água fresca- ajudando a incrementar o peso do pescado em uma determinada porcentagem, ao final do processo de salga. Desse mesmo modo, REGENSTEIN & REGENSTEIN (1991) mencionam que quando a concentração da salmoura é menor que 12%, o pescado absorve a salmoura e se a concentração da salmoura é maior que 12%, o pescado perde água e substâncias solúveis.

O entumescimento a baixas concentrações ocorre devido a uma absorção dos íons cloreto pelos grupos amina das cadeias de proteína, aumentando o número de grupos carregados negativamente. Como consequência, uma quantidade adicional de água é requerida para hidratação das novas cargas negativas, causando o entumescimento do músculo (HAMM, 1960).

Na Fig. 4.9, se apresenta a superfície de resposta e curva de nível das variáveis combinadas da pressão de pulso de vácuo com a variável concentração de salmoura, a uma temperatura constante de 5°C. Estas variáveis combinadas apresentaram diferenças significativas ($p \leq 0,05$). Pode-se observar que para uma concentração aproximada de salmoura de 20% e para um incremento do valor da pressão de pulso de vácuo existirá uma variação maior da perda de água; para valores menores que 10% de concentração da salmoura e uma variação da pressão de pulso de vácuo na faixa de 0 a 150mbar, acontece o fenômeno de entumescimento.

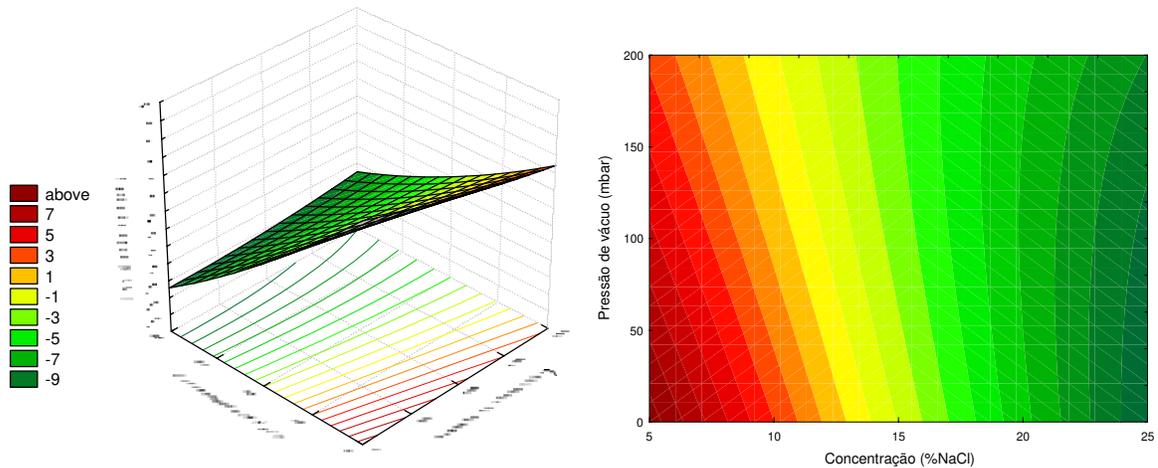


Figura 4.9 Superfície de resposta e curva de nível para a perda de água, relacionando concentração (NaCl%) e pressão de vácuo (mbar) para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de bonito.

4.3.2.1.3 Ganho de sólidos (SG %)

Os efeitos lineares (L), quadráticos(Q) e das interações das variáveis independentes sobre a variável de resposta de ganho de sólidos (SG%) assim como os resultados na análise estatística podem ser observados na Tabela 5 (Apêndice M). Estes valores foram determinados através do erro puro. Os valores em negrito nesta tabela são significativos com 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Através da Tabela 5 (Apêndice M) verifica-se que os parâmetros significativos tempo (L), concentração (L) e temperatura (L), apresentam um efeito positivo no ganho de sólidos. Observa-se também que a interação do tempo×temperatura e tempo×concentração são os que apresentam maior efeito, enquanto a interação tempo×pressão apresenta um efeito negativo.

Eliminando os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste com 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância. Na Tabela 6 (Apêndice M) encontram-se os valores calculados e tabelados de F.

Analisando os valores obtidos na Tabela 6 (Apêndice M), observa-se que o modelo apresentou regressão significativa e pode ser considerado preditivo em 95,4% da variação dos dados experimentais. A partir dos valores de regressão (Tabela 4.4) e as equações de

transformação do modelo real a partir do modelo codificado (Tabela 4.5), o modelo real proposto para representar o ganho de sólidos (SG%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo (PVOD) de filés de bonito em solução de salmoura (equação 4.3), obtido usando o programa de Wolfram de Mathematica 5,0, é:

$$SG(\%) = -3,669 - 0,007C^2 + P(0,010 - 6,512 \cdot 10^{-5}t) + C(0,366 + 44,293 \cdot 10^{-5}t) + 0,021t - 5,787 \cdot 10^{-5}t^2 - 0,049T + 81,227 \cdot 10^{-5}tT \quad (4.3)$$

Onde:

C : concentração de NaCl (%)

P : pressão (mbar)

t : tempo (min)

T : temperatura (°C).

Na Fig. 4.10 se mostra a correlação dos valores preditos e experimentais do ganho de sólidos.

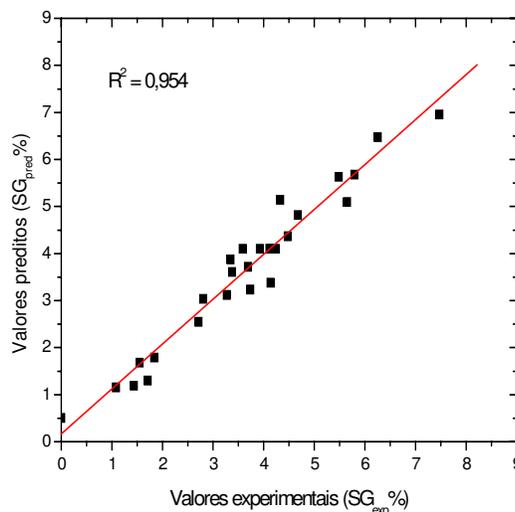


Figura 4.10 Valores experimentais e preditos para o ganho de sólidos (SG%)

Para efeito de verificação da equação (4.3) foram calculados os valores preditos e comparados com os valores experimentais; a Tabela 4.9 apresenta tais valores. Os valores do desvio relativo eram os esperados para um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,954$.

Tabela 4.9 Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta para o ganho de sólidos (SG%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura

No de ensaios	tempo (min)	temperatura (°C)	Conc_Salmoura (%NaCl)	Press-vacuio (mbar)	SG(%) exp	SG(%) pred	Desvio relativo(%)
1	75	10	10	50	1,438	1,191	17,170
2	225	10	10	50	2,807	3,035	-8,133
3	75	20	10	50	1,710	1,302	23,865
4	225	20	10	50	4,477	4,365	2,513
5	75	10	20	50	3,268	3,121	4,495
6	225	10	20	50	5,486	5,630	-2,619
7	75	20	20	50	3,734	3,232	13,447
8	225	20	20	50	7,471	6,959	6,854
9	75	10	10	150	1,548	1,680	-8,495
10	225	10	10	150	2,714	2,547	6,157
11	75	20	10	150	1,839	1,790	2,648
12	225	20	10	150	3,345	3,876	-15,878
13	75	10	20	150	3,378	3,610	-6,853
14	225	10	20	150	4,325	5,141	-18,874
15	75	20	20	150	3,689	3,720	-0,849
16	225	20	20	150	6,253	6,471	-3,478
17	0	15	15	100	0,000	0,502	0,000
18	300	15	15	100	5,646	5,097	9,727
19	150	5	15	100	4,133	3,382	18,180
20	150	25	15	100	4,676	4,822	-3,114
21	150	15	5	100	1,083	1,152	-6,390
22	150	15	25	100	5,793	5,677	2,009
23	150	15	15	0	3,589	4,102	-14,283
24	150	15	15	200	4,129	4,102	0,663
25	150	15	15	100	3,925	4,102	-4,499
26	150	15	15	100	4,239	4,102	3,241
27	150	15	15	100	4,114	4,102	0,301

Os resultados das variáveis de grande efeito sobre a variável de resposta ($p \leq 0,05$) podem ser observados na Fig. 4.11. Estes valores tendem a se estabilizar para tempos acima dos 300 minutos de processo e para altas concentrações de salmoura. Um grande efeito positivo da concentração e temperatura da salmoura sobre a variável resposta de ganho de sólidos foi encontrada por AMARAL (2005) em filés de mapará. No entanto, o autor relata que na interação temperatura×tempo apresentou um efeito negativo, ou seja, um aumento desses fatores acarreta uma diminuição de ganho de sólidos.

Na Fig. 4.12, são apresentadas as superfícies de resposta e a curva de nível para o ganho de sólidos (SG%) como função da temperatura e tempo de imersão. Pode-se observar que quando as variáveis de processo: temperatura e tempo do tratamento osmótico ($p \leq 0,05$) aumentam simultaneamente, a variável de resposta de ganho de sólidos (SG%) vai ascendendo através da superfície de resposta, até um valor máximo de 10% de ganho de sólidos aos 300 minutos de processamento a 25°C. MEDINA (1998) desidratando filés de tilápia em volumes limitados de salmoura encontrou uma grande dependência de ganho de sólidos em relação à temperatura.

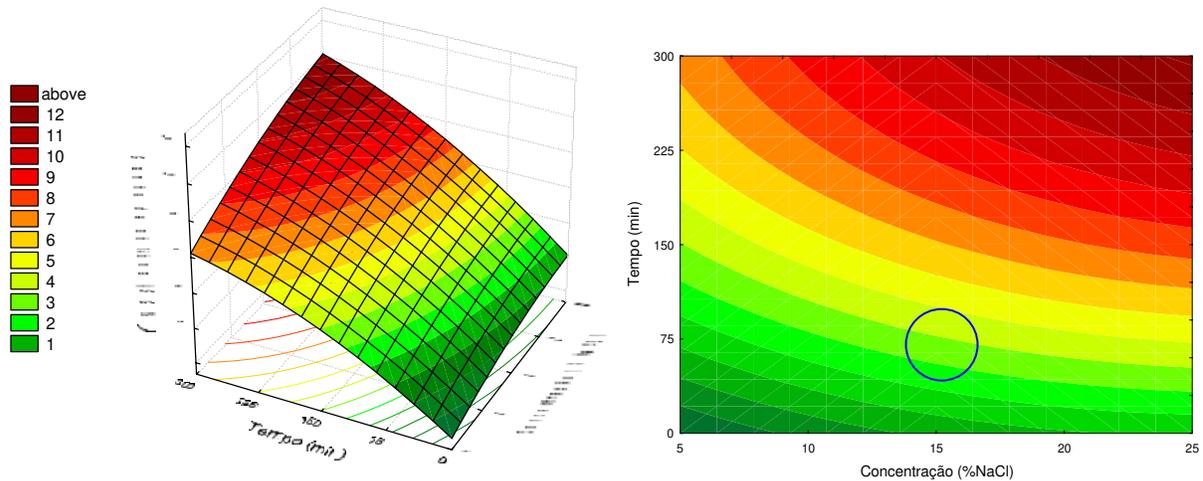


Figura 4.11 Superfície de resposta e curva de nível para o ganho de sólidos (SG%) como uma função da concentração da salmoura (NaCl%) e o tempo de imersão (min) para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de Bonito.

Na Fig. 4.12 pode-se observar que para um valor de 5°C e um tempo de imersão de 75 min, na estrutura do filé do Bonito se atinge aproximadamente o valor de 3% a 4,0% de SG na faixa da superfície de resposta.

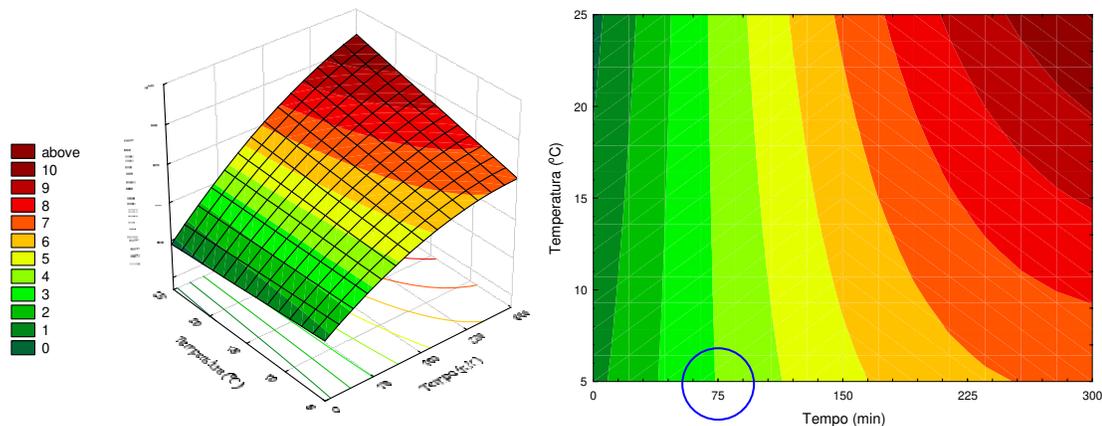


Figura 4.12 Superfície de resposta e curva de nível para o ganho de sólidos (SG%) como uma função da temperatura da salmoura (°C) e o tempo de imersão (min) na desidratação osmótica de filés de Bonito.

Na Fig. 4.13, se apresenta a superfície de resposta e curva de nível da variável de resposta de ganho de sólidos (SG%) e das variáveis combinadas da pressão de pulso de vácuo no sistema e o tempo de imersão, a uma temperatura constante de 5°C. Estas variáveis foram significativos ($p \leq 0,05$), podendo-se observar que durante os primeiros 75 minutos de

processo, ao se elevar a pressão de pulso de vácuo, existe um pequeno ganho de sólidos (SG%), assim aos 60 minutos de processo a mudança de pressão de 50 a 150mbar, o ganho de sólidos aumentam aproximadamente em 30%. No entanto, é necessário mencionar que essa interação estatisticamente teve um efeito negativo e se evidencia quando o tempo de processamento aumenta a valores acima de 150 minutos e para uma mudança da pressão de pulso de vácuo de 50 a 150mbar a resposta de ganho de sólidos, então, diminui.

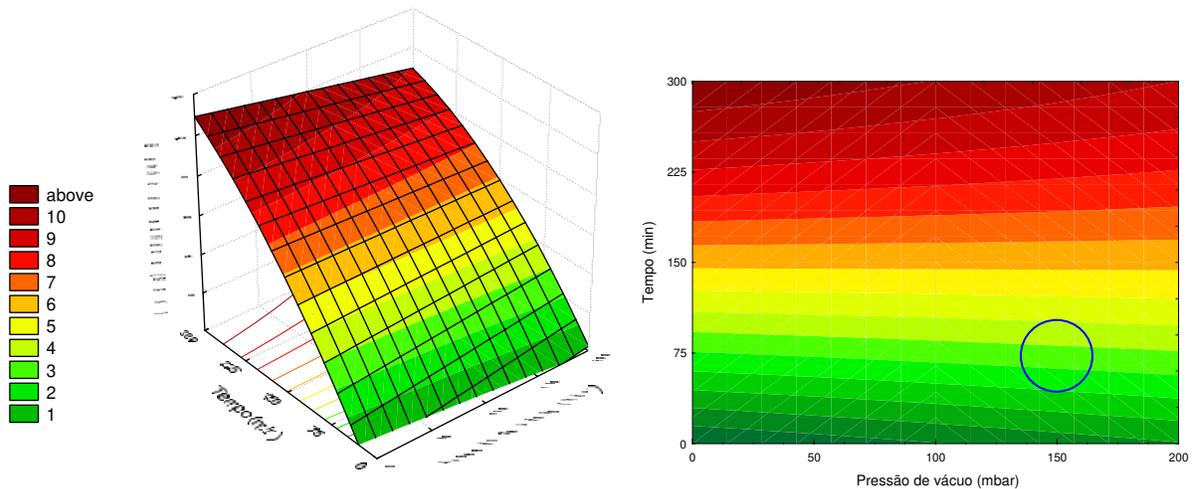


Figura 4.13 Superfície de resposta e curva de nível para o ganho de sólidos (SG%) como uma função do tempo de processamento e da pressão de vácuo para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de Bonito.

Das figuras 4.11, 4.12 e 4.13, considerando-se 75 minutos de processo, 5°C e 15% da temperatura e concentração da salmoura respectivamente, a faixa de ganho de sólidos estaria na ordem de 3,0 a 4,0 %.

4.3.2.1.4 Cloreto de sódio (NaCl%)

Os efeitos lineares(L), quadráticos(Q) e das interações das variáveis independentes sobre a variável de resposta do conteúdo de cloreto de sódio (SG%) assim como os resultados na análise estatística, podem ser observados na Tabela 7 (Apêndice M). Estes valores foram determinados através do erro puro. Os valores em negrito nesta tabela são significativos, com 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Verifica-se que os parâmetros significativos concentração (L), tempo (L) e temperatura (L), apresentam um efeito positivo no conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%). Observa-se

também que a interação do tempo \times temperatura e tempo \times concentração são as que apresentam maior efeito.

Eliminando os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste com 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância. Na Tabela 8 (Apêndice M) encontram-se os valores calculados e tabelados de F. Da tabela, observa-se que o modelo apresentou regressão significativa e o modelo pode ser considerado preditivo em 95,9% da variação dos dados experimentais. A partir dos valores de regressão (Tabela 4.4) e as equações de transformação do modelo real a partir do modelo codificado (Tabela 4.5), o modelo real proposto para representar o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo (PVOD) de filés de bonito em solução de salmoura (equação 4.4) foi obtido usando o programa de Wolfram de Mathematica 5,0:

$$NaCl(\%) = -2,463 + P(0,009 - 5,948 \cdot 10^{-5} t) + C(0,165 + 51,25 \cdot 10^{-5} t) + 0,020t - 5,076 \cdot 10^{-5} t^2 - 0,024T + 60,483 \cdot 10^{-5} tT \quad (4.4)$$

Onde:

C : concentração de NaCl (%)

P : pressão (mbar)

t : tempo (min)

T : temperatura ($^{\circ}$ C).

Na Fig. 4.14, se mostra a correlação dos valores preditos e experimentais do conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%).

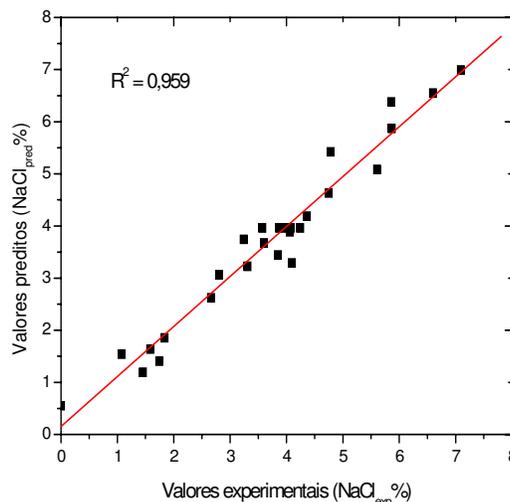


Figura 4.14 Valores experimentais e preditos para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%).

Para efeitos de comparação e verificação da equação de predição dos valores do conteúdo de cloreto de sódio na estrutura muscular do pescado, na Tabela 4.10 se mostram os valores experimentais, preditos e desvio relativo para um coeficiente de determinação de 0,959.

Tabela 4.10 Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta para conteúdo de cloreto de sodio (NaCl%) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura

No de ensaios	tempo (min)	temperatura (°C)	Conc. Salmoura (%NaCl)	Press-vacuio (mbar)	NaCl(%) exp	NaCl(%) pred	Desvio relativo(%)
1	75	10	10	50	1,453	1,191	18,026
2	225	10	10	50	2,807	3,065	-9,204
3	75	20	10	50	1,747	1,407	19,440
4	225	20	10	50	4,362	4,189	3,969
5	75	10	20	50	3,308	3,226	2,465
6	225	10	20	50	5,868	5,869	-0,025
7	75	20	20	50	3,850	3,443	10,578
8	225	20	20	50	7,095	6,993	1,437
9	75	10	10	150	1,584	1,637	-3,359
10	225	10	10	150	2,663	2,619	1,644
11	75	20	10	150	1,838	1,854	-0,844
12	225	20	10	150	3,242	3,743	-15,446
13	75	10	20	150	3,602	3,673	-1,959
14	225	10	20	150	4,784	5,423	-13,364
15	75	20	20	150	4,061	3,889	4,239
16	225	20	20	150	6,601	6,547	0,820
17	0	15	15	100	0,000	0,550	0
18	300	15	15	100	5,608	5,083	9,370
19	150	5	15	100	4,096	3,289	19,710
20	150	25	15	100	4,752	4,629	2,599
21	150	15	5	100	1,076	1,539	-43,016
22	150	15	25	100	5,858	6,378	-8,883
23	150	15	15	0	3,573	3,959	-10,792
24	150	15	15	200	4,011	3,959	1,306
25	150	15	15	100	3,872	3,959	-2,237
26	150	15	15	100	4,244	3,959	6,725
27	150	15	15	100	4,073	3,959	2,809

Na Fig. 4.15, apresentam-se as superfícies de resposta e curvas de nível da evolução do cloreto de sódio na estrutura muscular de peixe, em função das variáveis de tempo de processo e concentração da salmoura (NaCl%) que foram significativos ($p \leq 0,05$). As superfícies mostram que, para maiores valores de concentração da salmoura (NaCl%) e de tempos de processamento (min), o valor do conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) na estrutura muscular do peixe aumenta desde um valor mínimo de 1,0% a 11,0%, aos 300 minutos de imersão.

Na Fig. 4.16 se apresentam as superfícies de resposta e curvas de nível do conteúdo de cloreto de sódio e das variáveis: tempo de processo e pressão de vácuo no sistema ($p \leq 0,05$) a uma temperatura constante de 5°C, podendo-se observar que durante os primeiros 75 minutos do processo de desidratação osmótica, o conteúdo de cloreto de sódio aumentou da ordem de 30%, quando a pressão de pulso de vácuo varia desde 50 a 150mbar. Quando o processo atinge os 150 minutos, não se observa uma variação do conteúdo de

cloreto de sódio para uma variação significativa da pressão de vácuo e acima deste valor, se evidencia o efeito negativo da interação tempo × pressão.

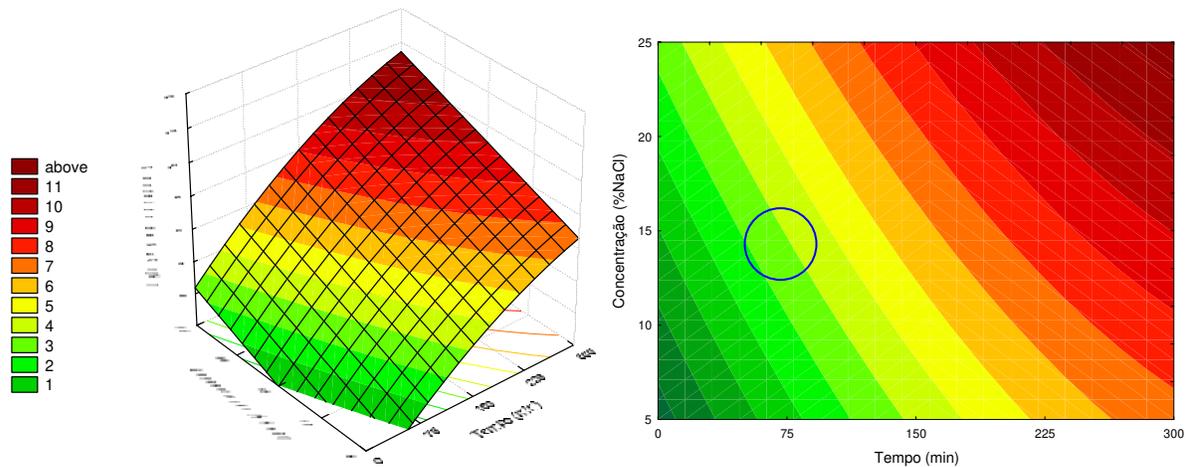


Figura 4.15. Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) como uma função do tempo de processamento e concentração da salmoura para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de bonito.

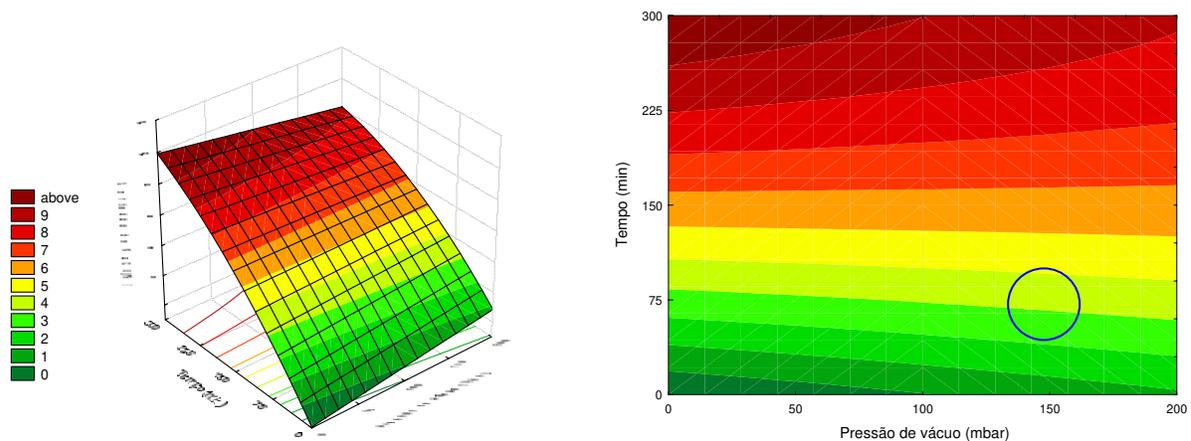


Figura 4.16 Superfície de resposta e curva de nível para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) como uma função do tempo de processamento e pressão de vácuo para uma temperatura de 5°C na desidratação osmótica de filés de bonito.

A análise do ganho de cloreto de sódio (NaCl%) é quase similar à análise de ganho de sólidos (SG%). Estabeleceu-se o valor limite de 3,5% como valor máximo do conteúdo de cloreto de sódio que se deve ter no músculo do filé salgado osmoticamente a vácuo, proposto neste trabalho.

Os produtos curados usados para consumo humano, dadas as suas características sensoriais de aceitação em relação ao conteúdo de cloreto de sódio, não devem apresentar teor de cloreto de sódio acima de 4% (ZAITSEV et al., 1969). O conteúdo de sal para pescados ligeiramente salgados deverá estar em uma faixa de 2 a 2,5%, embora o FDA sugira um nível de 3,5% de NaCl (PIGOTT & TUCKER, 1990). Em estudos da desidratação osmótica em carnes, AMBIEL (2004) analisou os efeitos das concentrações combinadas de cloreto e lactato de sódio na qualidade e conservação da carne-de-sol e encontrou que a melhor resposta de aceitação do gosto salgado era quando o produto atingia os valores de 3,6% de sal e 1,7% de lactato. CARVALHO Jr. (2002) considerou que o teor de NaCl ideal para a carne-de-sol ser consumida sem dessalga prévia, era de 4,0%, apesar de 33% dos provadores terem indicado que nesta concentração o produto é mais salgado que o ideal.

4.3.2.1.5 Atividade de água (a_w)

Os efeitos lineares(L), quadráticos(Q) e das interações das variáveis independentes sobre a variável de resposta de atividade de água (a_w) assim como os resultados na análise estatística podem ser observados na Tabela 9 (Apêndice M). Estes valores foram determinados através do erro puro. Os valores em negrito nesta tabela são significativos com 95% de confiança ($p \leq 0,05$). Verifica-se que os parâmetros significativos concentração (L), tempo (L) e temperatura (L), apresentam um efeito negativo sobre a resposta, assim, quanto maior seja o efeito destas variáveis menor será o valor da atividade de água. Observou-se também que a concentração é a variável independente que causou maior efeito sobre a atividade de água. AMARAL (2005) trabalhando com desidratação osmótica e secagem de filés de mapará, observou a mesma influência da concentração da solução osmótica na atividade de água. Observa-se também que a interação do tempo×concentração apresentou maior efeito negativo sobre a variável de resposta; considerou-se que a interação tempo×temperatura ($p = 0,06$) não seria conveniente de ser descartada, pois ainda se encontra dentro de um limite de confiança de 94%.

Eliminando os fatores não significativos, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste com 95% de confiança ($p \leq 0,05$), através do teste F, na análise de variância (ANOVA). Na Tabela 10 (Apêndice M) encontram-se os valores calculados e tabelados de F.

Analisando os valores obtidos na Tabela 10 (Apêndice M), observa-se que o modelo apresentou regressão significativa e pode ser considerado preditivo em 97,4% da variação dos dados experimentais. A partir dos valores de regressão (Tabela 4.4) e das equações de transformação do modelo real a partir do modelo codificado (Tabela 4.5), o modelo real proposto para representar a atividade de água (a_w) na desidratação osmótica por pulso de vácuo (PVOD) de filés de bonito em solução de salmoura (equação 4.5) foi obtido usando o programa de Wolfram de Mathematica 5,0:

$$a_w = 0,998 + C(-0,001 - 1,0 \cdot 10^{-5} t) + 4,119 \cdot 10^{-7} t^2 + t(-219,067 \cdot 10^{-7} - 5,667 \cdot 10^{-6} T) + 0,0003T \quad (4.5)$$

Onde:

C : concentração de NaCl (%)

t : tempo (min)

T : temperatura (°C).

Para efeitos de comparação e verificação da equação de predição dos valores da atividade de água, na Tabela 4.11 se mostram os valores experimentais e preditos, sendo que o desvio relativo obtido para cada ensaio é menor a 0,7%, o que validaria a predição do modelo.

Tabela 4.11 Valores experimentais e valores preditos pelo modelo real para a resposta para a atividade de água (a_w) na desidratação osmótica por pulso de vácuo de bonito em solução de salmoura.

Nº de ensaios	tempo (min)	temperatura (°C)	Conc. Salmoura (%NaCl)	Press-vacuo (mbar)	a_w exp	a_w pred	Desvio relativo(%)
1	75	10	10	50	0,977	0,976	0,113
2	225	10	10	50	0,966	0,968	-0,170
3	75	20	10	50	0,972	0,974	-0,220
4	225	20	10	50	0,963	0,957	0,582
5	75	10	20	50	0,955	0,955	0,011
6	225	10	20	50	0,932	0,932	0,038
7	75	20	20	50	0,952	0,953	-0,120
8	225	20	20	50	0,917	0,921	-0,479
9	75	10	10	150	0,975	0,976	-0,091
10	225	10	10	150	0,969	0,968	0,140
11	75	20	10	150	0,972	0,974	-0,220
12	225	20	10	150	0,957	0,957	-0,041
13	75	10	20	150	0,953	0,955	-0,199
14	225	10	20	150	0,939	0,932	0,784
15	75	20	20	150	0,951	0,953	-0,225
16	225	20	20	150	0,922	0,921	0,066
17	0	15	15	100	0,986	0,981	0,460
18	300	15	15	100	0,937	0,941	-0,477
19	150	5	15	100	0,953	0,958	-0,546
20	150	25	15	100	0,947	0,946	0,084
21	150	15	5	100	0,981	0,981	0,031
22	150	15	25	100	0,925	0,924	0,141
23	150	15	15	0	0,953	0,952	0,084
24	150	15	15	200	0,953	0,952	0,084
25	150	15	15	100	0,954	0,952	0,189
26	150	15	15	100	0,950	0,952	-0,232
27	150	15	15	100	0,954	0,952	0,189

A Fig. 4.17, mostra a correlação entre valores preditos e experimentais da atividade de água(a_w).

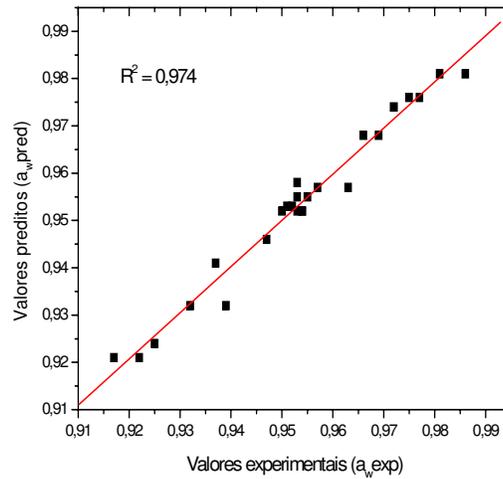


Figura 4.17 Valores experimentais e preditos para a atividade de água (a_w).

Nas Fig. 4.18 e 4.19, apresentam-se as superfícies de resposta e curvas de nível geradas através do modelo proposto da atividade de água, para um incremento dos valores das variáveis tempo e concentração da salmoura e tempo e temperatura ($p \leq 0,05$), onde se nota que a superfície vai descendo desde um valor de 0,97 a 0,89 e de 0,98 a 0,93 respectivamente.

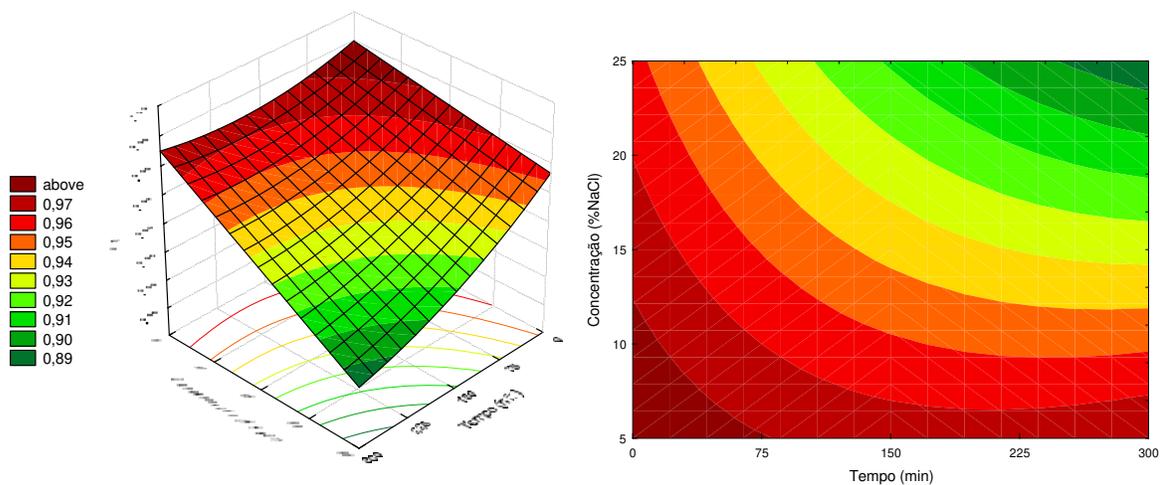


Figura 4.18 Superfície de resposta e curva de nível para a atividade de água (a_w) como uma função do tempo de processamento e concentração da salmoura na desidratação osmótica de filés de bonito.

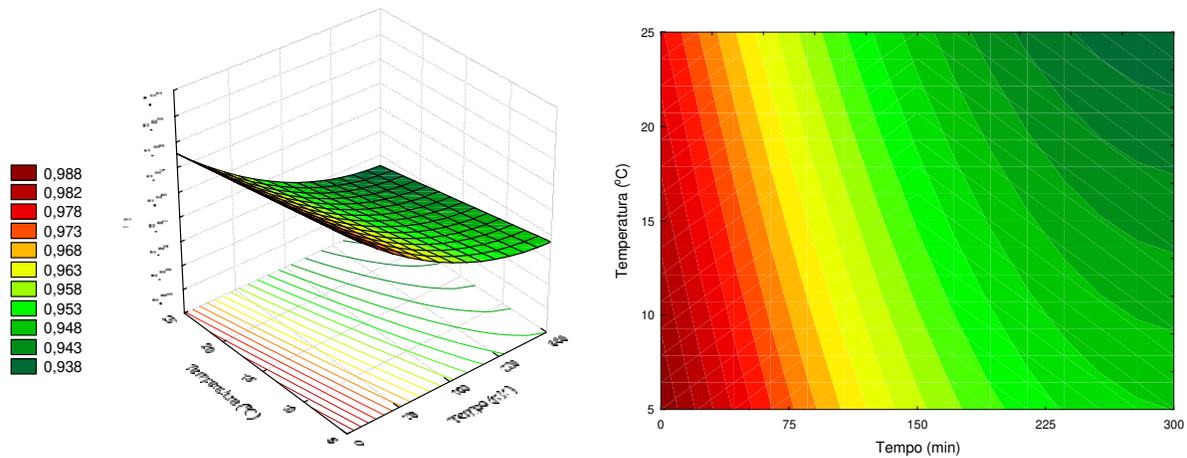


Figura 4.19 Superfície de resposta e curva de nível para a atividade de água (a_w) como uma função do tempo de processamento e temperatura da salmoura na desidratação osmótica de filés de bonito.

4.4 Condições ótimas da desidratação osmótica a vácuo para as posteriores etapas de transformação

Estudando a inibição da *Listeria monocytogenes* de salmão defumado a frio PELROY et al. (1994) mencionam que alguma inibição pode ser atingida pelo incremento da concentração de cloreto de sódio até 6%, embora níveis acima da faixa de 3 a 4% de NaCl não são usados para pescados defumados a frio desde o ponto de vista da aceitabilidade e saúde concernentes do consumidor. Estudos preliminares foram feitos para avaliar o grau de aceitabilidade do produto seco-salgado e para o nosso caso se estabeleceu o conteúdo de cloreto de sódio no filé do Bonito para uma faixa de: 2,5 a 3,5%, (para valores iguais a 2,5% e menores ou iguais a 3,5% o produto se encontrava ligeiramente salgado e foram bem aceitos na análise sensorial, enquanto que para valores acima de 4% os filés seco-salgados eram considerados fortemente salgados). Por questões técnicas de processamento de produtos hidrobiológicos, se recomenda usar temperaturas baixas, tal como 5°C na temperatura da salmoura para desidratar bacalhau (BARAT et al., 2003), de 4°C no processamento de carne de molusco da Califórnia (GAO et al, 2001) ou de 5°C na desidratação osmótica do salmão (BUGUEÑO, 2000) para evitar o dano da estrutura biológica do produto e a perda de proteínas, que são transferidas à salmoura pelo uso de altas temperaturas (ZAITSEV et al., 1969). Assim se estaria obtendo um produto salgado de boa qualidade para a etapa subsequente da defumação líquida e secagem.

Fazendo uso das equações de regressão, na Tabela 4.12 mostram-se os valores experimentais e preditos para as condições ótimas de desidratação osmótica a vácuo. Em geral, os valores preditos foram comparáveis aos valores médios medidos nas amostras.

Tabela 4.12 Condições ótimas para a desidratação osmótica a vácuo de filés de Bonito (*Sarda sarda*).

Processo	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Concentração Salmoura(%)	Pressão vacuo(mbar)	Y(%)		SG(%)		WL(%)		NaCl(%)		a _w	
					Exp	Pred	Exp	Pred	Exp	Pred	Exp	Pred	Exp	Pred
01	90	5	15	150	70,49	70,71	2,51	2,91	-2,44	-3,08	2,53	2,72	0,957	0,964
02	60	5	20	150	68,57	69,45	2,95	3,26	-5,45	-5,26	3,05	3,25	0,956	0,959
03	90	5	15	50	71,11	72,21	2,28	2,59	-1,07	-1,95	2,38	2,42	0,959	0,964
04	60	5	20	150	70,05	70,95	3,05	2,79	-5,75	-5,29	3,25	2,79	0,965	0,959
05	60	5	15	150	71,00	71,18	2,90	2,52	-3,78	-3,255	2,90	2,28	0,971	0,968

Analisando as grandezas das variáveis dependentes, observa-se que o processo número 05 seria o ideal para atingir os valores requeridos de umidade e o sal para as posteriores etapas de fabricação, representando um menor uso de sal e de um tempo menor de processo, fatos que se traduziriam em um aumento do fator de produtividade para a fabricação desse tipo de produto em escala industrial. Esses valores estão próximos dentro da faixa dos valores das superfícies de respostas anteriormente analisadas. Deste modo, os modelos reais desenvolvidos para prever os conteúdos de umidade, ganho de sólidos, perda de água, conteúdo de cloreto de sódio e atividade de água, podem ser usados para controlar o desempenho do processo e assegurar a qualidade do produto.

AMARAL (2005), utilizando solução binária de cloreto de sódio na desidratação osmótica convencional de filés de mapará (peixe de água doce) em forma de placa com uma espessura de 0,5cm com uma composição de lipídeos de 17,85%, estudou as condições ótimas de processamento sendo as variáveis obtidas de: 46°C e 22% de temperatura e concentração de salmoura respectivamente e um tempo de 7 horas. O autor encontrou que o ganho de sólidos no filé foram da ordem 10% de NaCl. PIGOTT & TUCKER (1990) relatam que no processo da desidratação osmótica à pressão atmosférica de filés de salmão, contendo 8,9% de gordura em uma solução de salmoura com 15,8% de concentração e durante 3 horas de salga, a concentração final de cloreto de sódio no músculo do pescado foi de 4%. Já HORNER (1992) reporta que na salga em pilha seca de filés de bacalhau a 10°C, em placas de 2,5cm de espessura e em um tempo de 24 horas, se atinge uma concentração de cloreto de sódio de 10%, no entanto são necessários 3 dias para atingir essa concentração com 5cm de espessura.

Para se conhecer o valor da fração mássica de cloreto de sódio na solução, composta pela fase aquosa do alimento, fez-se uso da seguinte equação:

$$Z^{NaCl} = \frac{\left(\frac{NaCl\%}{100}\right)}{\left(\frac{NaCl\%}{100}\right) + \left(\frac{Y\%}{100}\right)} \quad (4.6)$$

Onde:

- Z^{NaCl} : fração de cloreto de sódio na fase aquosa no músculo do pescado
 $NaCl\%$: conteúdo do teor de cloreto de sódio no músculo do pescado (%)
 $Y\%$: conteúdo de umidade em base úmida no músculo do pescado (%).

No processamento de produtos curados, a salga é considerada um ponto crítico, recomendando-se que para produtos defumados a quente, o teor de sal na fase aquosa seja superior a 3% (GONÇALVES & PRETINCE-HERNANDEZ, 1998). Neste trabalho, fixou-se a umidade final do produto seco entre 55 a 57%, o que indica que o valor do cloreto de sódio na fase líquida seria de cerca de 5%, garantindo o processo de salga para as posteriores etapas de fabricação.

4.5. Estudo da Cinética da Transferência de Matéria e das Mudanças da Fração líquida /Matriz sólida (FLP/MS) do Bonito nas condições ótimas

4.5.1 Evolução da atividade de água durante a desidratação osmótica a vácuo (PVOD). Comparação entre a_w experimental e predita

Na Fig. 4.20, apresenta-se a evolução da a_w das amostras durante a desidratação osmótica a vácuo nas condições ótimas (5°C, 15%NaCl, 150mbar e 10min de pulso de vácuo) analisadas em função da molalidade de NaCl, determinada para a fração líquida de cada uma delas, a partir dos dados de concentração de NaCl e umidade nos filés de peixe. Assim mesmo, tem-se apresentado a curva da a_w predita pela equação de regressão obtida do planejamento experimental e pela equação de Pitzer para soluções de Cloreto de sódio (FAVETO & CHIRIFE, 1985; PITZER & MAYORGA, 1973; PITZER, 1973).

$$a_w = e^{-0,018mv\phi} \quad (4.7)$$

Onde:

m : molalidade

v : numero de íons = 2

ϕ : coeficiente osmótico.

$$\phi = 1 - \frac{0,392\sqrt{m}}{1 + 1,2\sqrt{m}} + 0,0765m + 0,2664m e^{-2\sqrt{m}} + 0,00127m^2 \quad (4.8)$$

Pode observar-se que os valores de a_w preditos pela equação de regressão e o modelo de Pitzer estão bem próximos aos valores experimentais, não existindo diferenças significativas entre eles ($p > 0,05$), tendo em conta que as diferenças entre ambos são praticamente iguais ao erro experimental do aparelho de medida ($\pm 0,005$).

A atividade de água predita com a equação de regressão pode ser usada como ferramenta no controle de processo para assegurar a estabilidade do produto.

A atividade de água do pescado está explicada pela concentração do cloreto de sódio na fase líquida do pescado, concentração que foi adotada como critério de estabilidade do produto. Por esta razão a Cinética da desidratação osmótica foi modelada em função da mudança da concentração de NaCl na fração líquida do Bonito.

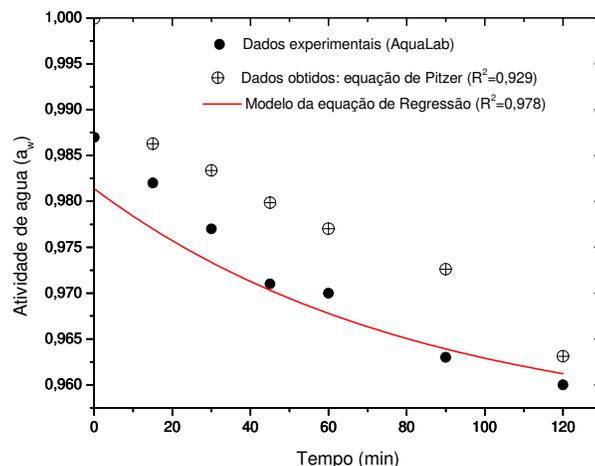


Figura 4.20 Evolução da a_w em função do tempo de processamento (PVOD)

A equação de Pitzer é útil para a predição da atividade de água da salmoura usada em processos de salga, pelo que já não seria necessária a medida experimental da atividade de água no preparo da salmoura neste tipo de processo; a Fig. 4.21 mostra o grande desempenho desta equação ($R^2 = 0,994$).

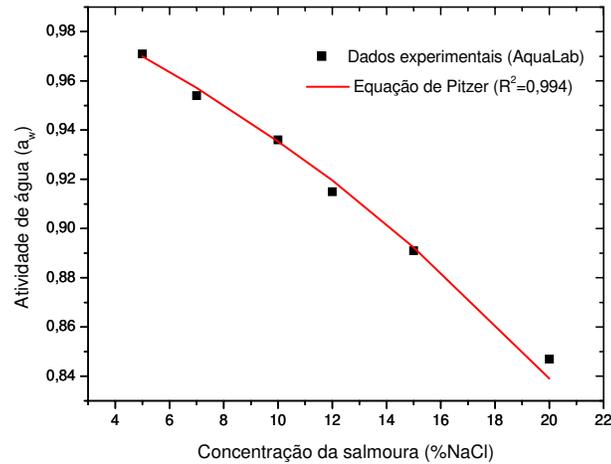


Figura 4.21 Relação da a_w predita com a equação de Pitzer e medidas experimentais da concentração de salmoura

4.5.2 Cinética de transferência de massa das condições ótimas da desidratação osmótica a vácuo (PVOD) e à pressão atmosférica (OD)

Na Fig. 4.22, apresentam-se os ajustes de $(1 - Y_s) vs \sqrt{t}$ (equação 3.13) para testes realizados a 5°C e 25°C , tanto no processo PVOD e OD. Na Tabela 4.13, apresentam-se os valores obtidos para os coeficientes K_1 e K_2 junto com os valores obtidos de R^2 e da difusividade efetiva (D_{ef}) para cada um dos testes mencionados.

No entanto, estatisticamente não existe diferença significativa entre os dois grupos ($p > 0,05$), podendo-se observar que os valores de K_1 que representam os valores da ordenada na origem são diferentes de zero, para os processos PVOD e OD, o que parece indicar que existe um ganho líquido de cloreto de sódio durante tempos muito curtos, não explicado pela difusão. Esse ganho de sólidos poderia estar relacionado à penetração da salmoura nos poros pela capilaridade ou pelo mecanismo hidrodinâmico (HDM). Os valores dessa constante (K_1) e da Difusividade efetiva são ligeiramente maiores nos processos PVOD que no OD a 5°C , já

à temperatura de 25°C, os coeficientes são maiores nos processos PVOD que no OD, o que é coerente com a maior impregnação das amostras pelo efeito do pulso de vácuo. Não obstante, os valores de (K_1) tem que ser considerados com muita precaução em termos comparativos, já que eles estão também relacionados com a tangente da reta e que por sua vez, dependem fortemente da temperatura do processo.

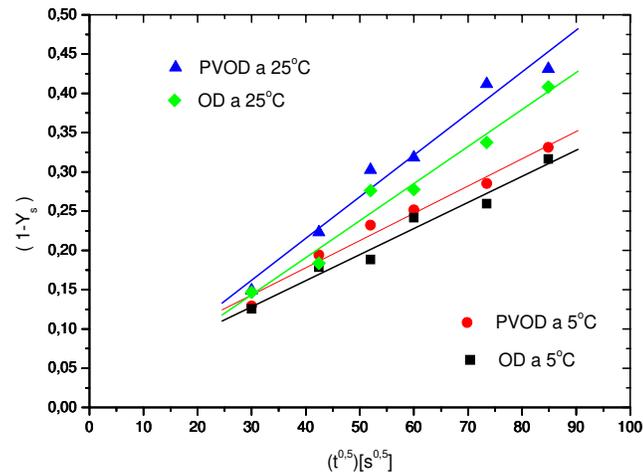


Figura 4.22 Cinética das mudanças de composição da fração líquida no sólido alimentício durante a desidratação osmótica PVOD e OD a 5 e 25°C.

Tabela 4.13 Constantes cinéticas e D_{ef} para PVOD e OD a 5 e 25°C de Bonito (*Sarda sarda*)

Temperatura (°C)	Tratamento	K_1	K_2 ($s^{0,5}$)	R^2	D_{ef} (m^2/s)
5	OD	0,0286	0,0033	0,972	$8,55 \cdot 10^{-10}$
	PVOD	0,0391	0,0035	0,978	$9,46 \cdot 10^{-10}$
25	OD	0,0021	0,0047	0,969	$1,75 \cdot 10^{-9}$
	PVOD	0,0032	0,0411	0,973	$1,32 \cdot 10^{-7}$

Os valores encontrados estão próximos aos valores publicados na literatura; BUGUEÑO (2000) trabalhando com filés de salmão sem pele e 1cm de espessura, usando as seguintes variáveis: 50mbar de pulso de vácuo, 5°C de temperatura de salmoura e uma solução osmótica de NaCl (370g/L água) impregnada com fumaça líquida e tempo de pulso de 5min, obteve os valores de difusividade de $2,36 \cdot 10^{-10} m^2/s$ e de $1,61 \cdot 10^{-10} m^2/s$, para PVOD e OD respectivamente. GUARDA (1989) trabalhando com filés de truta Arco Íris sem pele, usando

uma solução de salmoura saturada à temperatura de 5°C e a pressão atmosférica obteve o valor de $6,62 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

O objetivo do processo PVOD é acelerar a impregnação de sólidos, dentro da estrutura do alimento e remover parte da água dos tecidos celulares. Neste trabalho, a taxa de transferência de massa durante a desidratação osmótica a vácuo a 5°C é apresentada na Fig. 4.23. A taxa de impregnação de sólidos durante os primeiros 15 minutos nas amostras tratadas em PVOD foi 30% maior do que as amostras tratadas em OD, atingindo valores de $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{sal}}/\text{g}_{\text{msi}}\cdot\text{min}$ para PVOD e $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{sal}}/\text{g}_{\text{msi}}\cdot\text{min}$ para as amostras tratadas OD. Entre os 15 minutos e 120 minutos de processo, uma queda exponencial da taxa de transferência de sólidos é observada até valores similares de $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{sal}}/\text{g}_{\text{msi}}\cdot\text{min}$, tanto para OD como para PVOD. Em relação à perda de água, é notório observar que os valores da taxa de perda de água sempre são menores do que a taxa de ganho de sólidos, para a temperatura ensaiada. Para os primeiros 15 minutos de processo PVOD, o valor Máximo da taxa de perda de água foi de $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{msi}}\cdot\text{min}$ enquanto para o processo OD foi ligeiramente menor, pois, no processo PVOD durante o pulso de vácuo existe uma alteração forçada dos fenômenos de transferência de massa, causada pelo Mecanismo Hidrodinâmico (HDM) do alimento.

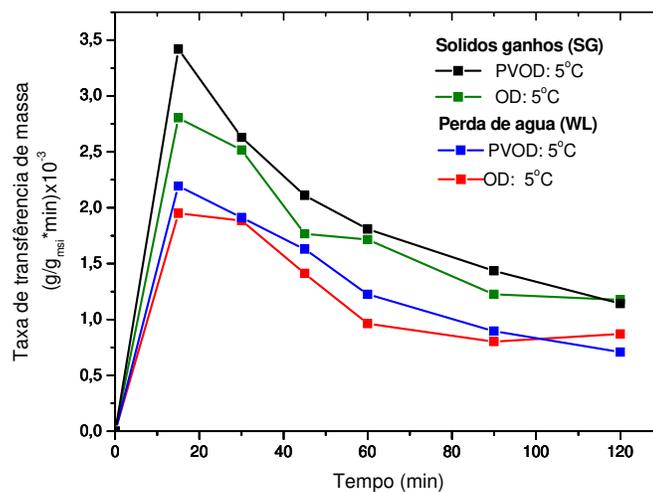


Figura 4.23 Taxa de transferência de massa durante OD e PVOD a 5°C.

Na Fig. 4.24 se apresentam as taxas de transferência de massa para o processo PVOD para as temperaturas de 5 e 25°C. Observa-se que os valores da taxa de transferência de ganho

de sólidos e de perda de água a 25°C aumentam em relação à 5°C. Esses valores são aproximadamente da mesma magnitude ($p>0,05$). Não obstante, existem grandes inconvenientes com o uso de temperaturas tão altas para espécies derivadas da pesca pelas alterações biológicas que podem acontecer no alimento durante o processo.

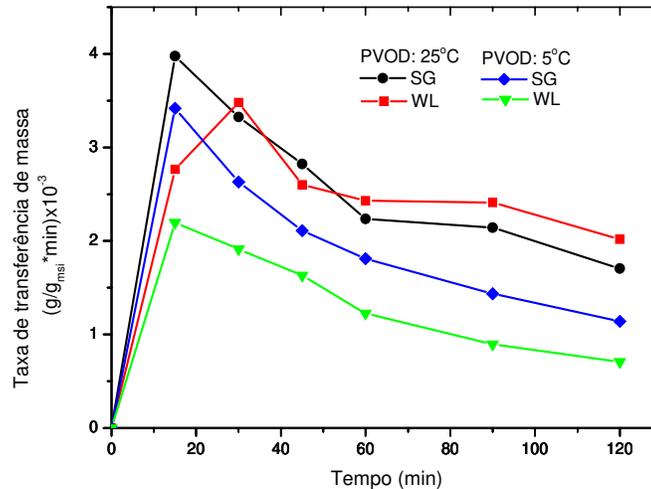


Figura 4.24 Taxa de transferência de massa durante o processo PVOD a 5 e 25°C.

Na Fig. 4.25 são apresentados os dados experimentais da perda de água (WL %) e ganho de sólidos (SG %) versus o tempo de processamento à temperatura de 5°C. Os valores preditos foram obtidos com as equações de regressão do planejamento experimental. Pode-se observar que as equações de regressão predizem adequadamente as respostas durante o processamento de desidratação PVOD a 5°C.

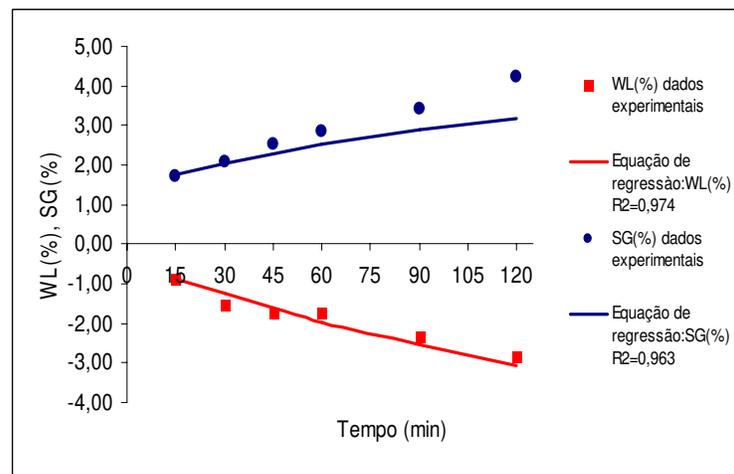


Figura 4.25 Cinética transferência de água e sólidos (WL%, SG%) durante PVOD a 5°C.

Na Fig. 4.26 se apresenta a evolução do conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) em relação ao tempo de desidratação. Evidencia-se que para atingir aproximadamente 3% de NaCl no produto, como uma concentração máxima no processo de fabricação não se precisariam de mais de 60 minutos usando o processo PVOD. No processo OD precisaria aproximadamente de 50% a mais do tempo para atingir esse valor na estrutura do produto. É necessário mencionar que o efeito do vácuo na impregnação de sólidos evidencia-se ao início do processo, chegando as curvas de evolução do conteúdo de Cloreto de sódio dos processos PVOD e OD a convergir para tempos longos.

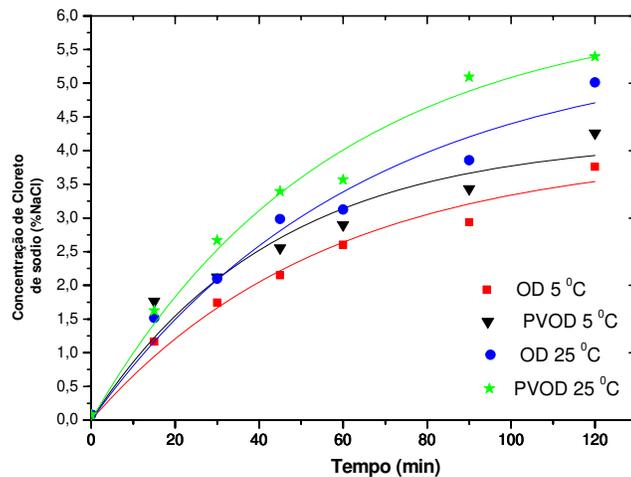


Figura 4.26 Evolução da concentração do sal (NaCl%) com o tempo.

Na Fig. 4.27 apresenta-se a evolução da atividade de água para o processo PVOD a 5°C. Desde o início do processo a queda da a_w é de tipo exponencial; desde o início do processo até cumprir os 60 minutos onde a a_w teve uma queda desde 0,988 a 0,971.

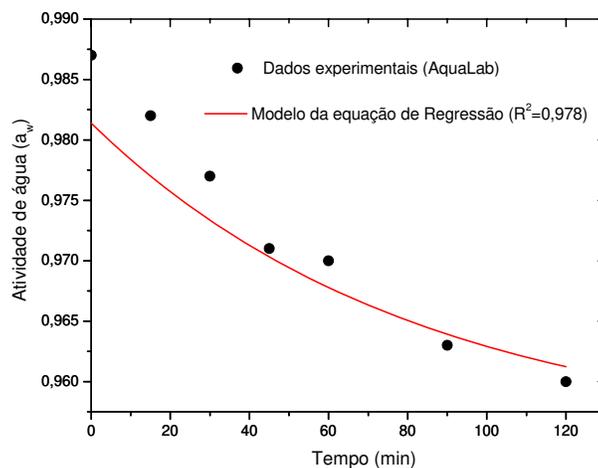


Figura 4.27 Evolução da atividade de água com o tempo de processo a 5°C.

Na Fig. 4.28 apresenta-se a taxa de mudança da atividade de água em relação à condição inicial do processo de desidratação osmótica OD e PVOD, não existindo diferenças significativas entre os processos ($P > 0,005$). Pode-se observar que por efeito de ganho de sólidos e da perda de água durante esses primeiros 15 minutos, consegue-se uma taxa de redução máxima da atividade de água em um valor aproximado de 0,00078 e 0,00046 para PVOD a 25 e 5°C respectivamente, sendo os valores das taxas de redução de a_w menores para OD, para depois se observar uma queda exponencial até os 60 minutos do processo e mantendo-se dita taxa em valores similares tanto para PVOD e OD até os 120 minutos de processo.

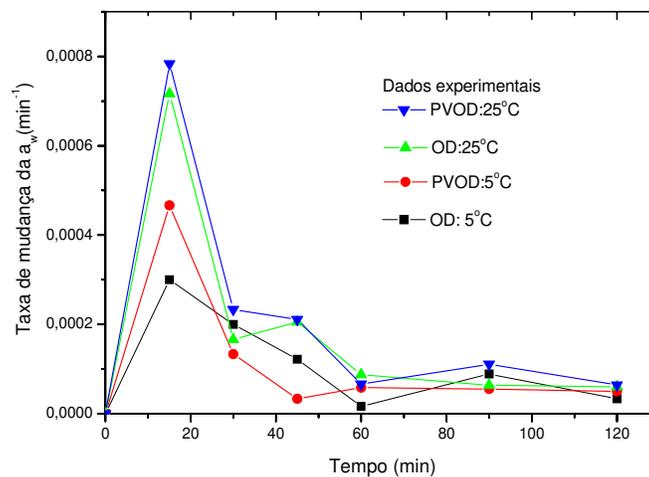


Figura 4.28 Taxa de mudança da atividade de água no processo de desidratação osmótica a vácuo OD - PVOD a 5 e 25°C.

4.6 Resultados da Pré-secagem

Submetaram-se as amostras ao processo da Pré-secagem, as quais foram previamente desidratadas a vácuo e nas condições ótimas. Os parâmetros re-avaliados e usados para este processo, que têm como finalidade criar uma superfície insaturada para obter uma boa adsorção da fumaça líquida durante a aspensão, foram as seguintes:

1. Velocidade do ar: 0,5m/s.
2. Temperatura do ar da pré-secagem: 30°C.
3. Tempo de residência das amostras no secador: 40 minutos.

Observou-se que os filés formaram uma superfície brilhante, fenômeno produzido pela formação de uma película sobre a superfície, devido à concentração de sal e proteínas, na superfície. Este efeito também é descrito por PIGOOT & TUCKER (1990), BURGESS et al. (1987) e ZAITZEV et al. (1969).

Em testes preliminares, quando se empregou a temperatura de 40°C para a pré-secagem, observou-se que a superfície das amostras ficava rígida, produzida pelo cozimento do produto a essa temperatura, o que impedia, em certa medida, uma boa impregnação da fumaça líquida e dos processos de transferência de calor e massa durante os posteriores processos. Os dados das taxas de secagem em relação ao tempo foram analisados estatisticamente e encontrou-se que entre os filés desidratados osmoticamente a vácuo e os filés “in natura” durante o período da Pré-secagem, não havia diferenças significativas ($p > 0,05$). Na Fig. 4.29 pode-se observar que durante os primeiros 10 minutos da secagem a taxa de secagem eleva-se até um valor máximo de $8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kg}_{\text{SS}} \text{ min}$ para, logo cair a seguir, a um valor de taxa de secagem constante de $2,08 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kg}_{\text{SS}} \text{ min}$. Esse valor é importante no projeto de equipamentos, porque é durante esse período que o secador precisará de toda a sua potência calorífica para retirar a máxima carga de água do produto.

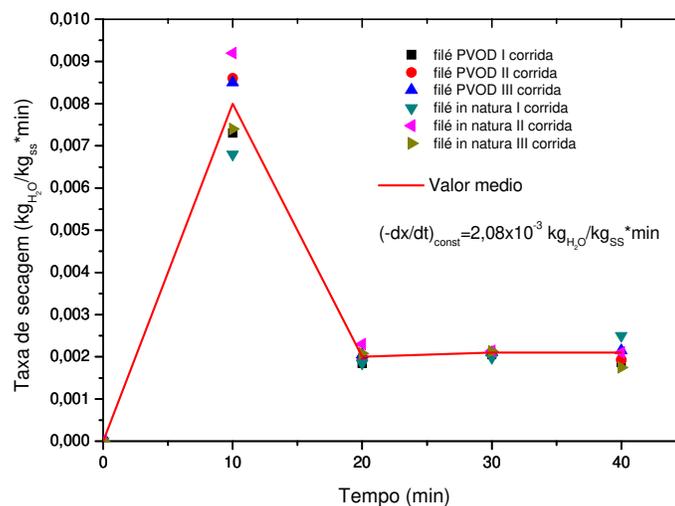


Figura 4.29 Taxa de secagem vs tempo durante a pré-secagem de filés de Bonito.

A existência do período de taxa constante também foi observada por PINTO (1996), trabalhando com filés de merluza (magra) e sardinha (gorda) talvez devido ao alto teor de umidade inicial dos filés de peixe. AMARAL (2005) trabalhando com filés de mapará encontrou a existência da taxa constante usando uma velocidade de ar de secagem de 1,5m/s e temperaturas de 40, 50 e 60°C.

A metodologia de cálculo para a determinação dos coeficientes individuais de transferência de calor e massa que se apresenta no apêndice N, para uma superfície específica de secagem de $0,28\text{m}^2/\text{kg}_{\text{ss}}$ foram de $h_c = 26,04\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ e de $K_M = 0,026\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{sm}^2\Delta x$; GUARDA (1989) trabalhando na secagem de filé de truta a 60°C sem pele e usando a mesma densidade de carga com pesos de filé de 0,06328kg, determinou valores de $15,10\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ e $0,015\text{Kg}_{\text{agua}}/\text{sm}^2\Delta x$ para os coeficientes individuais de transferência de calor e massa na taxa de secagem constante, respectivamente.

A metodologia de cálculo dos parâmetros adimensionais de transferência de calor e massa na taxa de secagem constante durante a Pré-secagem encontra-se no apêndice C. Os valores calculados dos números adimensionais de transferência de calor e massa durante o período de taxa de secagem constante podem ser vistos na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 Cálculo dos parâmetros adimensionais de transferência de calor e massa na taxa de secagem constante de filés de Bonito (*Sarda sarda*)

Numero	Definição	Valor
Fator de transferência de calor	$j_H = S_t \text{Pr}^{2/3}$	0,0362
Prandtl	$\text{Pr} = c_p \mu / k$	0,7350
Stanton	$S_t = h_c / v \rho c_p$	0,0444
Fator de transferência de massa	$j_M = (K_M / v \rho) \text{Sc}^{2/3}$	0,0330
Schmidt	$\text{Sc} = \mu / \rho D_{AB}$	0,6300
Reynolds	$\text{Re} = \rho d_c v / \mu$	$0,20 \cdot 10^4$

Dos valores do número de Reynolds, $Re < 5 \cdot 10^5$, e de $Sc \geq 0,60$ (SINGH, 2003) pode-se afirmar que o fluxo do ar sobre a superfície plana e horizontal dos filés de peixe durante a pré-secagem teve um comportamento laminar, para obter uma superfície insaturada o mais uniforme possível. Talvez com uma velocidade maior do ar durante a pré-secagem o fluxo passaria a turbulento, criando condições fluidas agressivas sob a superfície do produto que poderia dessecá-la rapidamente, afetando à formação de dita superfície. A razão dos valores dos fatores de transferência de calor e massa ($j_H / j_M = 1,1$) é aproximadamente igual à unidade, o que significa que a quantidade de calor oferecida ao produto é usada para evaporar uma quantidade similar de energia em forma de vapor de água.

4.7 Resultados da Secagem

Com a aplicação da secagem por ar quente descrita no item 3.2.3, realizaram-se nove experimentos de secagem segundo o estabelecimento das condições da secagem, composto de três blocos, tal como se menciona no item 3.3.5.2. Usou-se uma velocidade do ar de secagem de 1,50m/s para todos os testes. Na Tabela 1 (Apêndice O) apresentam-se os valores médios, de três corridas, dos resultados experimentais obtidos ao pesar as amostras do produto no processo a diferentes intervalos de tempo. E na Tabela 2 (Apêndice O) apresentam-se os valores das umidades de equilíbrio para ditas etapas de cada bloco, as quais foram obtidas por secagem, até conseguir o equilíbrio nessas condições.

4.7.1 Resultados sobre as duas etapas do processo da secagem

Estudou-se o efeito do tratamento das amostras desidratadas osmoticamente a vácuo nas condições ótimas e as amostras “in natura” durante a secagem. Na Fig. 4.30, apresentam-se curvas (X/X_o) vs tempo desde o início da Pré-secagem. No caso dos filés tratados com PVOD, ao término da pré-secagem, os mesmos foram defumados com fumaça líquida e depois se continuou a secagem, tanto dos filés “in natura” como dos filés defumados. Observou-se que o comportamento das amostras é quase idêntico ($p > 0,05$), independentemente do tratamento recebido para cada bloco da secagem. Não obstante, as curvas das amostras in natura apresentam-se posicionadas ligeiramente abaixo das curvas das amostras tratadas por

PVOD e defumadas. Assim, pode-se inferir que, devido ao aumento da concentração do cloreto de sódio na fase aquosa do alimento durante a secagem, a água ligada fica cada vez mais fixada aos grupos polares das proteínas e gorduras do alimento, impedindo ou dificultando a transferência de água, desde o interior até a superfície do produto.

Na Fig. 4.30 observa-se também um comportamento linear de (X/X_o) vs tempo (\mathcal{G}) durante os primeiros 40 minutos da pré-secagem, sendo que durante o processo de secagem propriamente dito, as curvas dos três blocos passam a ter uma queda de (X/X_o) vs \mathcal{G} de tipo exponencial. As taxas de secagem são do tipo decrescente, para uma mudança de temperatura em $\Delta t = 20^\circ C$ no tempo \mathcal{G}_1 igual a 120 minutos para os três blocos, o que produzirá um câmbio brusco na evolução do conteúdo de umidade do produto, obtendo-se durante esse processo, taxas de secagem com períodos difusionais diferentes.

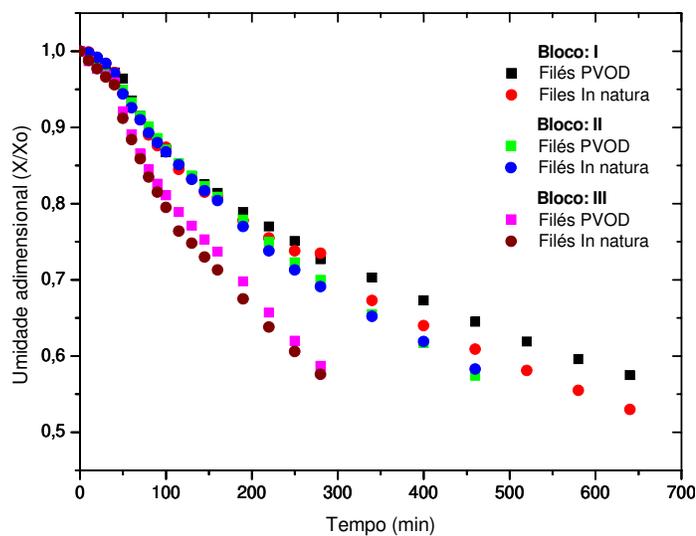


Figura 4.30 Evolução da razão adimensional (X/X_o) vs tempo para os três blocos da pré-secagem e secagem

Na Fig. 4.31 apresentam-se as bandejas usadas com capacidade para 06 unidades de filés de Bonito: (a) Filés de bonito PVOD antes da pré-secagem, (b) Filés de Bonito depois da defumação líquida e (c) Filés de Bonito depois da secagem.

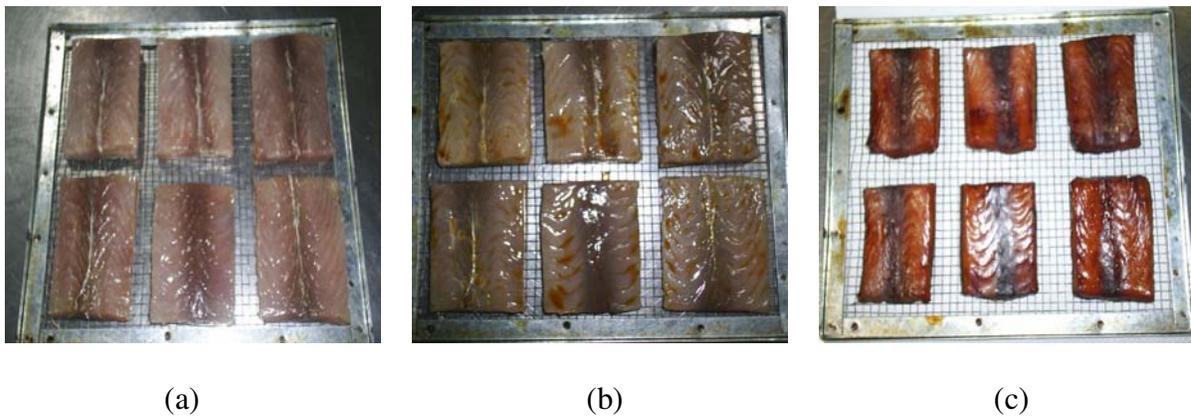


Figura 4.31 Filés de Bonito acondicionados na bandeja para os estudos da secagem.

Na Fig. 4.32 apresenta-se o comportamento da evolução da umidade (até atingir um conteúdo de umidade de 55 a 57% em base úmida) versus o tempo da secagem, para cada bloco para o período de taxa de secagem decrescente. Empregando-se as etapas do bloco II e bloco III há uma redução de 30 a 60% respectivamente do tempo em relação ao tempo da secagem empregado pelo bloco I. As curvas apresentam a forma convencional de secagem para este tipo de produto, onde se observa que a perda de umidade em relação ao tempo de secagem corresponde a uma taxa de secagem decrescente. Pode-se apreciar também que, como era de esperar, a temperatura de secagem influencia diretamente a taxa de secagem durante essa operação.

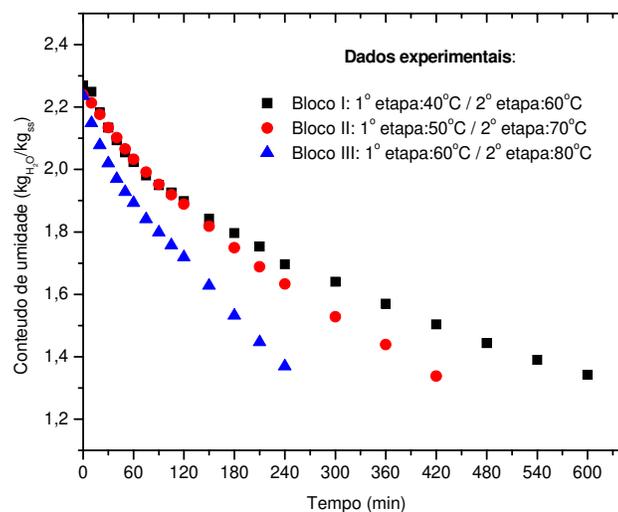


Figura 4.32 Cinética de secagem de filés de Bonito (Sarda sarda) Salgados PVOD e defumados para diferentes etapas de temperatura.

4.7.2 Estudo do período da taxa de secagem decrescente

4.7.2.1 Modelos matemáticos

Para o cálculo da Difusividade efetiva foi usado o modelo iterativo de cálculo, descrito no item **3.3.4.3.2**, integrado para uma placa plana finita, onde a difusão tem lugar nos três eixos coordenados.

Uma das condições necessárias para aplicar este modelo é que a umidade do sólido, no tempo zero, seja a mesma em qualquer ponto. Na prática esta condição não chega a acontecer num produto que foi submetido a um processo de desidratação osmótica durante aproximadamente uma hora, já que depois desse tratamento é possível que o produto apresente dois perfis: um perfil de umidade e outro de concentração de cloreto de sódio.

Tentou-se descrever o período de taxa de secagem decrescente, com o modelo já mencionado, pelas dimensões usadas nas amostras ($L/h < 10$), e também empregou-se um modelo empírico (equação de Page) como uma comparação do modelo difusivo, que como se observará, mais adiante, forneceram resultados aceitáveis.

As Figuras 4.33, 4.34 e 4.35, apresentam a evolução do conteúdo de umidade vs o tempo (cinética de secagem). As curvas de secagem experimentais foram usadas para comparação com as curvas obtidas com os valores preditos do modelo, onde o valor da difusividade é obtido por meio de um processo iterativo de cálculo, até alcançar um melhor ajuste entre esses dados.

Os valores calculados da difusividade efetiva ou aparente obtida em cada caso, mediante as equações 3.21 e 3.23 usando o método iterativo de cálculo, são expostos na Tabela 4.15. E na Tabela 4.16, apresentam-se os valores das constantes da equação de Page.

Os valores da difusividade da água nas segundas etapas, a pesar do aumento da temperatura foram menores do que as primeiras, devido à formação de uma camada dura na superfície do filé de pescado produzida pela cocção e coagulação das proteínas dos tecidos superficiais que obstruem a transferência de massa desde o interior à superfície além da

diminuição do conteúdo de umidade. Observa-se que os valores das difusividades das primeiras e segundas etapas aumentam conforme aumenta a temperatura do processo, fenômeno que era esperado, pela relação direta dessa variável física com a temperatura.

Tabela 4.15 Valores das difusividades para as etapas de cada Bloco.

Blocos	Etapa	Temperatura(°C)	R ²	MRE(%)	$D_{ef} \cdot 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$
Bloco I	1º etapa	40	0,977	1,58	1,25
	2º etapa	60	0,989	4,15	0,96
Bloco II	1º etapa	50	0,959	3,53	1,45
	2º etapa	70	0,999	22,65	1,25
Bloco III	1º etapa	60	0,963	1,90	1,85
	2º etapa	80	0,989	4,48	1,75

Tabela 4.16 Valores das constantes da equação de Page.

Blocos	1º etapa				2º etapa			
	K_1	n_1	R ²	MRE(%)	K_2	n_2	R ²	MRE(%)
Bloco I	0,0042	0,8054	0,984	0,56	0,0012	0,9254	0,998	0,29
Bloco II	0,0021	0,9304	0,995	0,29	0,0014	0,9729	0,999	0,23
Bloco III	0,0097	0,7027	0,999	0,26	0,0017	1,0381	0,999	0,20

É necessário mencionar que os valores da difusividade são de uma ordem similar aos encontrados na bibliografia (de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). MEDINA (2003) encontrou valores de difusividade efetiva em filés de tilápia na faixa de temperaturas de secagem de 50 a 60°C da ordem de $1,02 \cdot 10^{-10}$ a $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. PARK (1998) encontrou valores de difusividade efetiva em filés de tubarão de $1,5 \cdot 10^{-10}$ a $2,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para processos de secagem empregando temperaturas na faixa de 20 a 40°C e AMARAL (2005) encontrou valores de difusividade efetiva em filés de mapará tratadas previamente com salmoura na faixa de temperaturas de secagem de 40 a 60°C na ordem de grandeza de $4,9 \cdot 10^{-10}$ a $9,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Utilizando os valores da D_{ef} da Tabela 4.15, podem-se obter as curvas de secagem preditas durante a taxa de secagem constante. Nas figuras 4.33, 4.34 e 4.35 pode-se apreciar que a predição das curvas de secagem resultaram ser satisfatórias nas distintas condições dos blocos de secagem.

Das figuras 4.33, 4.34 e 4.35 pode-se verificar que o modelo de Page apresentou melhores ajustes em relação ao modelo difusional, sendo que os fatores que provavelmente influenciaram no ajuste do modelo difusional foram:

- O fato de não se ter considerado o fenômeno de encolhimento no filé
- O fato de ter duas etapas de secagem com diferentes temperaturas ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$) existindo entre a finalização de uma etapa e o começo da outra, um choque térmico transitório onde as propriedades do alimento são alteradas.

AMARAL (2005) e RIBEIRO (2000) trabalharam na secagem de filés de mapará e matrinhã respectivamente, na forma de placa plana considerando a difusividade efetiva constante e velocidade do ar de secagem de 1,5m/s. Os autores verificaram que o modelo de Page apresentou um melhor coeficiente de determinação (R^2) em relação ao modelo difusional de secagem.

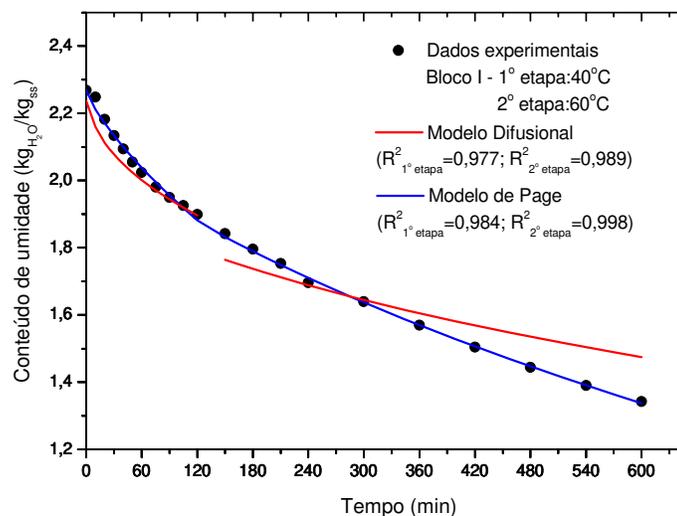


Figura 4.33 Cinética de secagem de filés de Bonito (*Sarda sarda*) Salgados PVOD e defumados para o Bloco I.

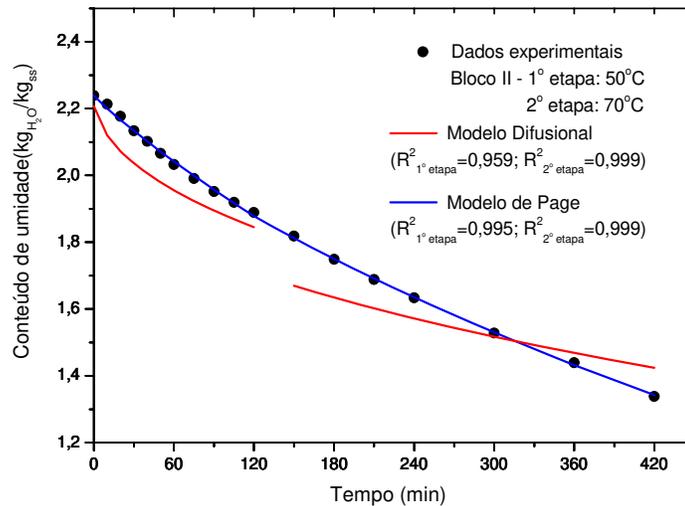


Figura 4.34 Cinética de secagem de filés de Bonito (*Sarda sarda*) Salgados PVOD e defumados para o Bloco II.

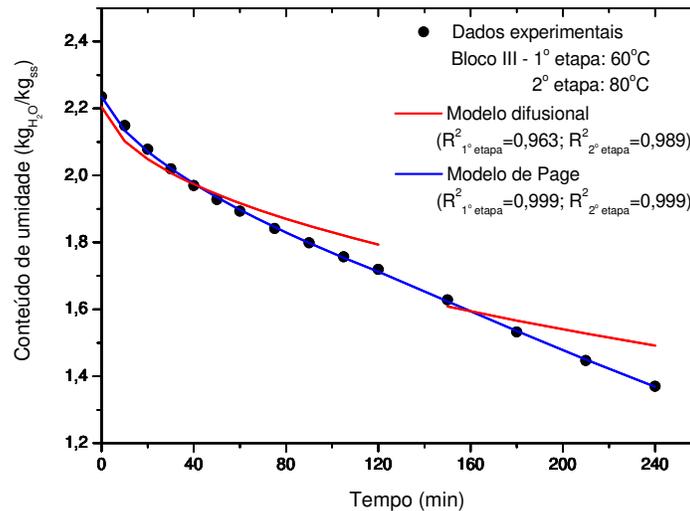


Figura 4.35 Cinética de secagem de filés de Bonito (*Sarda sarda*) Salgados PVOD e defumados para o Bloco III.

4.8. Resultados dos Valores de Energia de Ativação (E_a) para difusão

A energia de ativação é uma ferramenta útil na análise energética do processo de secagem, já que quantifica a necessidade calórica para iniciar a difusão da água dentro do sistema alimentício (BAIK & MARCOTTE, 2002).

A dependência da difusividade efetiva com a temperatura do ar de secagem pode ser descrita pela equação de Arrhenius, representada como:

$$D_{ef} = D_o \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.9)$$

Onde:

D_{ef} : difusividade efetiva (m^2/s)

D_o : constante de Arrhenius

E_a : energia de ativação (kJ/mol)

R : constante universal dos gases (8,314kJ/molK)

T : temperatura absoluta (K)

O calculo da energia de ativação foi efetuado para cada etapa dos blocos do planejamento experimental, usando os valores da difusividade encontrada por aplicação, do modelo difusional, considerando a análise tridimensional.

Nas Figuras 4.36 (a e b) apresentam-se os valores de $\ln(D_{ef})$ vs $(1/T)$ para a determinação dos valores da energia de ativação para cada uma das etapas de secagem.

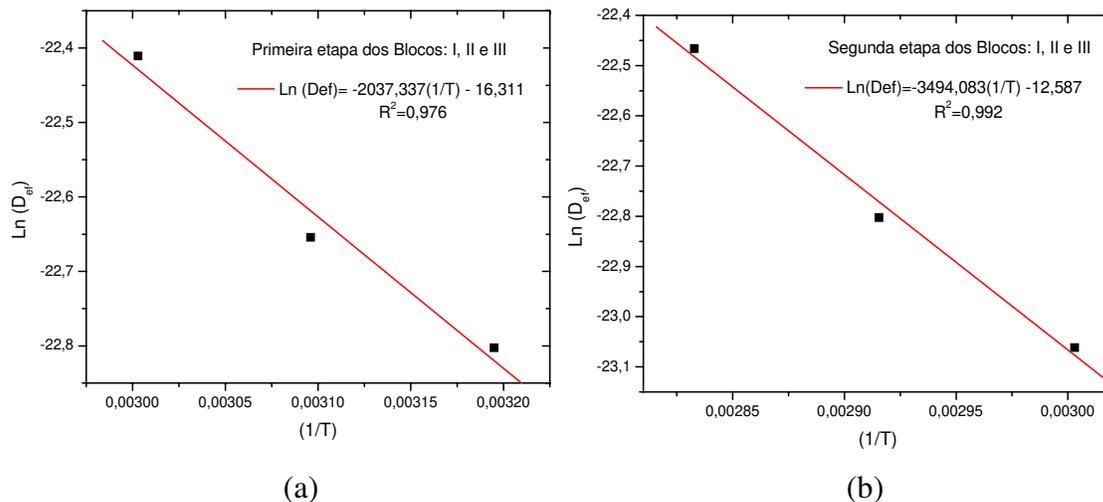


Figura 4.36 Efeito das temperaturas sobre o coeficiente de difusividade nos tratamentos térmicos por etapas da secagem.

Os valores de E_a e D_o foram obtidos por regressão linear e as seguintes equações de difusividade efetiva, para cada etapa, foram determinadas:

$$D_{ef} \Big|_{1^{\circ} Etapa} = 8,2456 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-\frac{2037,34}{t + 273}\right) \quad (R^2 = 0,976) \quad (4.10)$$

$$D_{ef} \Big|_{2^{\circ} Etapa} = 3,4161 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{3494,08}{t + 273}\right) \quad (R^2 = 0,992) \quad (4.11)$$

Neste estudo observou-se que a energia de ativação durante o processo da secagem foi de 16,9 kJ/mol e de 29,0 kJ/mol para a primeira e segunda etapa respectivamente dos blocos do planejamento experimental.

Observa-se que existe um aumento da energia necessária para evaporar uma molécula de água de cerca de 70% a mais na segunda etapa de secagem do que na primeira, uma vez que quando se inicia a segunda etapa desse processo, a superfície do produto se encontra endurecida, como conseqüência do processo de desnaturação das proteínas pelo efeito de cocção do produto, dificultando desta maneira o fluxo de massa do interior ao exterior do produto.

Valores da energia de ativação foram calculados por diversos autores. MEDENI & FAHRETTIN (1998) mencionam que para vários grupos de alimentos, a energia de ativação se encontra entre a faixa de 15 a 40kJ/mol. GUARDA (1989) trabalhando na secagem de filés de trutas empregando temperaturas de 40, 50 e 60°C, encontrou uma energia de ativação de 23,5 kJ/mol. PARK (1998) encontrou valores de energia de ativação de 17,9 e de 21,9kJ/mol quando secou filés de tubarão a 0,5 e 3,0m/s respectivamente. JASON (1958) encontrou uma energia de ativação de 30,0kJ/mol para o filé de bacalhau sem salga correspondendo ao primeiro período da taxa de secagem decrescente. PINTO (1996) para secagem de filés de merluza e sardinha encontrou 26,1kJ/mol e 26,8kJ/mol respectivamente.

Comparando os dados obtidos neste trabalho, pode-se dizer que os valores da energia de ativação para o filé de Bonito estão de acordo com os valores publicados para outros peixes.

4.9. Resultado do cálculo do tratamento térmico de pasteurização durante o processo de secagem

4.9.1 Perfil de temperatura do material e do ar durante a secagem

Na Fig. 4.37 mostra-se a evolução das temperaturas médias do ponto frio dos filés de peixe e do ar de secagem durante os tratamentos dos blocos I, II e III, levados a cabo em um secador convectivo por ar quente. Através de uma análise de variância, verificou-se que não houve diferença ($p > 0,05$) significativa entre as curvas apresentadas pelos termopares 1 e 2. Sendo assim, no cálculo do valor F, utilizou-se a média das temperaturas lidas nos termopares.

Pode-se observar que nas três curvas dos blocos estudados existe uma diferença de temperatura entre as amostras e a temperatura do ar de secagem, tanto na primeira etapa como na segunda, devido à resistência térmica por condução do material biológico à transferência de calor da superfície para o interior do alimento. A temperatura aumenta, nas diversas etapas, o que é uma característica típica deste processo durante a secagem à taxa decrescente.

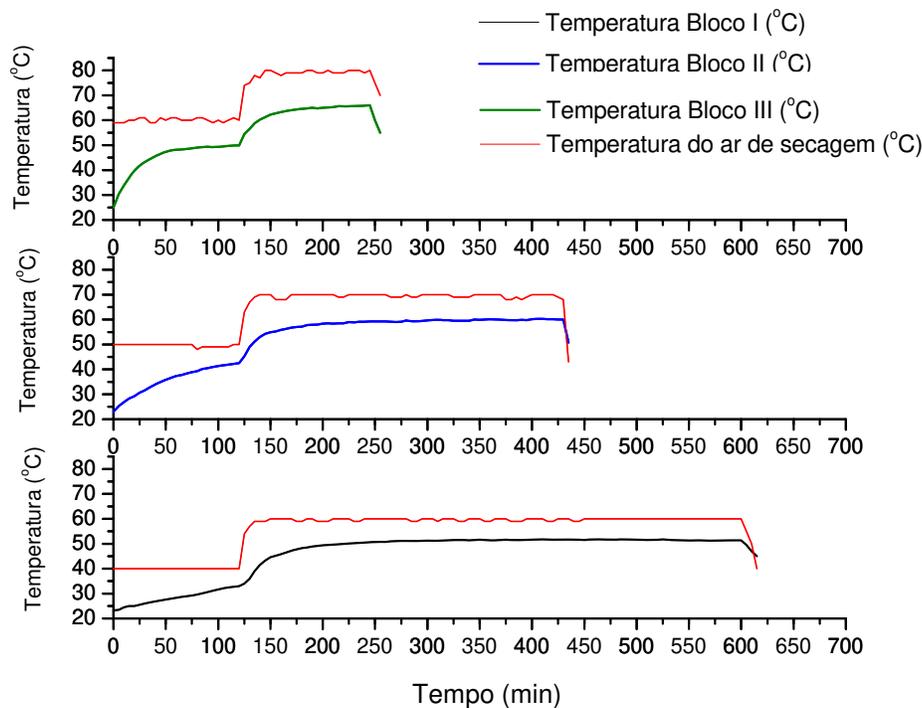


Figura 4.37 Perfis de temperatura das amostras e do ar durante a secagem de duas etapas.

4.9.2 Modelo cinético da evolução da temperatura.

Os dados foram ajustados por um modelo exponencial de primeira ordem com objetivo de simular a evolução da temperatura das amostras ao longo do aquecimento durante o tempo de processamento, as equações usadas foram:

Para a primeira etapa: $0 \leq \mathcal{G} \leq \mathcal{G}_1$:

$$T_{\mathcal{G}=0}^{\mathcal{G}=\mathcal{G}_1} = A_1 e^{-\mathcal{G}/B_1} + C_1 \quad (4.12)$$

Para a segunda etapa: $\mathcal{G}_1 \leq \mathcal{G} \leq \mathcal{G}_f$:

$$T_{\mathcal{G}=\mathcal{G}_1}^{\mathcal{G}=\mathcal{G}_f} = A_2 e^{-\mathcal{G}/B_2} + C_2 \quad (4.13)$$

Onde:

T : resposta da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) no tempo \mathcal{G}

A_1, B_1 e C_1 : constantes de temperatura da primeira etapa de secagem (adimensional)

A_2, B_2 e C_2 : constantes de temperatura da segunda etapa de secagem (adimensional)

\mathcal{G} : tempo de secagem

\mathcal{G}_1 : tempo da finalização da 1^o etapa e começo da 2^o etapa (120 min)

\mathcal{G}_f : tempo da finalização da 2^o etapa.

Para a determinação das constantes do modelo usou-se o método de regressão não linear Levenberg-Marquardt do programa de Statistica 6.0 com um máximo número de iterações de 100 e um critério de convergência de $1 \cdot 10^{-5}$. Na Tabela 4.17, apresentam-se os valores das constantes para os modelos cinéticos da evolução da temperatura.

Tabela 4.17 Valores das constantes para os modelos cinéticos da evolução da temperatura – nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tratamento térmico	1 ^o etapa				2 ^o etapa			
	A_1	B_1	C_1	R^2	A_2	B_2	C_2	R^2
Bloco I	-465,470	5721,996	488,934	0,996	-765,317	32,769	51,432	0,990
Bloco II	-22,491	62,245	45,759	0,999	-936,461	29,113	59,620	0,974
Bloco III	-24,672	22,562	49,803	0,999	-3316,040	21,910	65,570	0,996

Com os valores da Tabela 4.17 as temperaturas no ponto frio do filé do bonito durante a secagem foram previstas. A Fig. 4.38 mostra os dados experimentais e previstos da temperatura durante o tratamento térmico da secagem de duas etapas com uma velocidade de ar de 1,5m/s para os três blocos do planejamento estabelecido. Pode-se observar que os dados previstos ($p > 0,05$) concordam razoavelmente bem com aqueles obtidos experimentalmente.

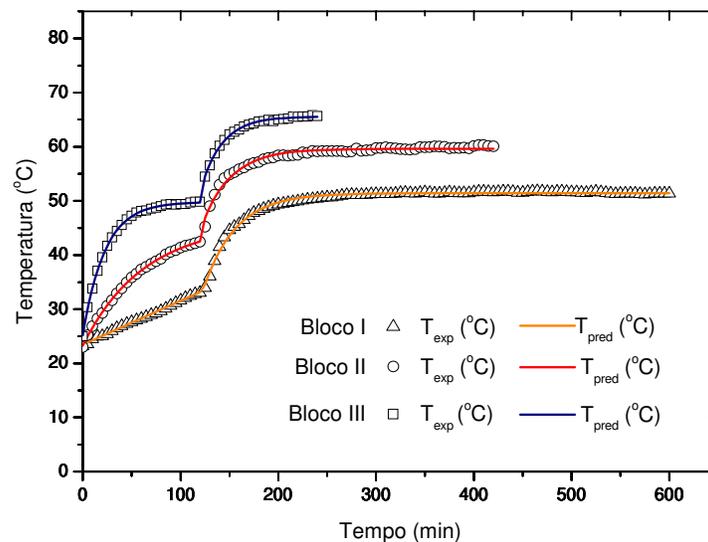


Figura 4.38 Perfis de temperatura das amostras durante a secagem de duas etapas

4.9.3 Tratamento térmico

Para os cálculos do tratamento térmico usou-se a equação 2.45 que permite uma integração numérica do processo. Tomaram-se como temperaturas de referências os valores da Tabela 2.6, de 63, 70 e 80°C que coincidem com as temperaturas correspondentes à segunda etapa de cada tratamento dos Blocos I, II e III respectivamente, no caso do Bloco I se selecionou o valor de 63°C por ser esta a mais próxima da temperatura de 60°C, e o valor $Z = 7,5^{\circ}\text{C}$ para o caso de tratar-se da *Listeria monocytogenes*.

A Tabela 4.18 apresenta os valores F que indicam que o tratamento térmico da pasteurização referentes aos blocos II e III foi efetivo e suficiente para eliminar o microrganismo de referência e o produto pode ser considerado seguro para o consumo. É necessário mencionar que os valores F dos tratamentos II e III foram extremamente

conservadores em aproximadamente de 5 e 11 vezes, respectivamente, o valor mínimo para a inativação total da *Listeria monocytogenes*. Neste caso pode-se concluir que as amostras foram super-processadas (tratamento térmico típico de processamentos comerciais). No entanto, a corrida relativa ao bloco I, mostrou não ser eficiente na eliminação da *L. monocytogenes* segundo as recomendações do FDA, uma vez que, as condições não foram suficientes para atingir uma redução de ordem de magnitude 6 da contaminação. Contudo, não se deve afirmar que os filés não estariam seguros para o consumo, uma vez que os parâmetros empregados no cálculo do valor F são conservadores para produtos derivados da pesca em geral, ou seja, dependendo do tipo de produto podem sofrer um decréscimo muito significativo, o que poderia alterar os resultados obtidos. Além disso, graus menores de destruição podem ser aceitos de acordo com a contaminação inicial da matéria-prima. Valores de F calculados para cada bloco de tratamento são apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3 do apêndice P.

Tabela 4.18 Valores F para as temperaturas de referência

Temperatura do processo: T (°C) 1 ^{ra} -etapa/2 ^{da} -etapa	Temperatura de referência (T _r) (°C)	Valor F* (6D) (min)	Valor F de pasteurização calculado
Bloco I: 40/60	63	17,00	13,21 (5D)
Bloco II: 50/70	70	2,00	10,29 (31D)
Bloco III: 60/80	80	0,09	1,01 (67D)

*FDA (2001) e SEAFOOD (2004).

Usando os modelos matemáticos para prever a temperatura interna no filé de peixe durante o aquecimento da secagem, com uma tentativa de qualificar a severidade do processo, na Fig. 4.39, se apresenta a taxa de letalidade do processo térmico para a inativação da *L. Monocytogenes*. Pode-se observar que a letalidade durante os primeiros 120 minutos da primeira etapa da secagem dos tratamentos térmicos dos três blocos é insignificante para destruir a bactéria de referência (valores de F calculados aos 120 minutos correspondente à primeira etapa dos processos foram de: 0,0047, 0,0079 e 0,0058min para os blocos I, II e III respectivamente). É a partir da segunda etapa da secagem que o tratamento térmico começa a ser importante para a destruição do microorganismo de referência.

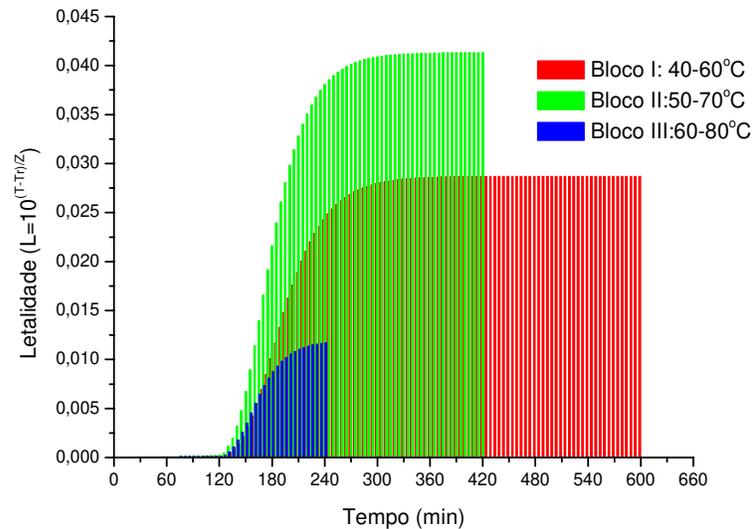


Figura 4.39 Curva de letalidade térmica durante as etapas de secagem dos filés de bonito (*Sarda sarda*)

4.10 Resultados das determinações físico-químicas do Bonito (*Sarda sarda*) durante as etapas de fabricação

A Tabela 4.19, apresenta os valores obtidos nas diferentes determinações de uma média de 10 amostras de umidade, proteína, gordura, cinzas, cloreto de sódio, atividade de água e densidade aparente, nas diferentes etapas de fabricação do Bonito. Os valores estão de acordo com dados publicados na literatura (BUGUEÑO, 2000; GUARDA, 1989; MEDINA, 2003).

Tabela 4.19 Determinações físico-químicos no Bonito (*Sarda sarda*) in natura, salgado PVOD e seco defumado.

Propriedade	In natura (produto fresco)	Salgado PVOD (em condições ótimas)	Seco e defumado (produto final)
Umidade (%)	72,94 ± 1,13	71,00 ± 1,37	57,50 ± 1,20
Proteína (%)	16,94 ± 0,67	18,15 ± 1,67	23,66 ± 1,33
Gordura (%)	6,95 ± 1,25	7,44 ± 0,58	9,70 ± 0,54
Cinzas (%)	1,39 ± 0,19	4,05 ± 0,09	5,28 ± 0,29
Cloreto de sódio (NaCl%)	0,075 ± 0,01	2,90 ± 0,35	3,52 ± 0,16
NaCl na fase aquosa (Z^{SAL})	0,103	3,95	5,77
Atividade de água (a_w)	0,987 ± 0,001	0,971 ± 0,002	0,918 ± 0,001
Densidade aparente (kg/m ³)	1.100 ± 7	1.125 ± 5	1.137 ± 5

O filé de bonito salgado PVOD, defumado e seco apresentou um teor de umidade de 57,50%, este valor está de acordo com os valores encontrados para anchova defumada com fumaça líquida, que apresentaram 59,79% de conteúdo de umidade (GONÇALVES & PRETINCE-HERNANDEZ, 1998) e para truta defumada com fumaça líquida, com 58,35% de teor de umidade (MORAIS et al., 1996).

Na Tabela 4.19, pode-se observar que a umidade do produto diminuiu cerca de 21% durante todo o processo, ficando evidente que as etapas de fabricação afetaram a capacidade de retenção de água do produto, tal como foi mencionado por HAMM (1960). Por outro lado, tanto as proteínas quanto as gorduras aumentaram a sua concentração em 39,7% e 39,5% devido à perda de água do produto respectivamente. Sabe-se que durante a desidratação osmótica, há uma certa quantidade de proteínas que se difundem na salmoura, e que dependendo da temperatura do processo pode chegar a ser significativa (ZAITZEV et al, 1969). Pode-se inferir que a perda de proteínas foi mínima talvez pelo fato de usar uma baixa temperatura (5°C) e uma concentração de salmoura não saturada (15%). Segundo BUGEON (2001), em peixes podem-se encontrar proteínas solúveis em água, proteínas miofibrilares solúveis na presença de sal e as proteínas do tecido conectivo, principalmente o colágeno insolúvel em água. O valor do conteúdo de cinzas aumentou em 280%, devido principalmente ao ganho de cloreto de sódio no processo osmótico. O valor médio do cloreto de sódio na fase aquosa do produto final obtido com a equação (4.6) usando os valores médios da umidade (%) e NaCl(%) foi de aproximadamente 5,8%, valor que garante a fabricação em termos de estabilidade e efeito conservador para este tipo de produtos (GONÇALVES et al, 1998). A atividade de água (a_w) sofreu um decréscimo de 7% desde a condição de matéria-prima até o produto seco e o valor final foi 0,918, que de acordo com a Tabela 2.7, seria suficiente para suprimir o crescimento de bactérias patogênicas. A partir dos dados da Tabela 4.19 e dos resultados do teste de Tukey ao nível de 5% de significância, nota-se que a densidade de nenhuma das amostras difere da densidade do peixe *in natura*, no entanto observa-se um ligeiro aumento da densidade nas amostras salgadas mediante PVOD, devido à extração dos gases e fundamentalmente à incorporação de sólidos. Já o valor da densidade no produto seco aumentou devido à diminuição do conteúdo de água e ao incremento da concentração da matriz sólida e dos sólidos ganhos do alimento. BALABAN & PIGOTT (1986) em trabalho com peixe vermelho (*Sebastes marinus*), mostraram que ocorre um aumento da densidade com

a diminuição do conteúdo de água, devido ao encolhimento do músculo durante o processo da secagem, que pode chegar até a aproximadamente 50% na espessura e na largura e 20% no comprimento, para uma umidade final de 17% em base úmida.

4.11 Resultado das isotermas de desorção do produto desidratado (PVOD) e defumado

Os dados da Tabela 1, 2, 3 e 4 (Apêndice Q) obtidos experimentalmente, representam a umidade de equilíbrio em função da atividade de água e da temperatura. A esses dados ajustaram-se os modelos de GAB, BET (Linearizado), Henderson e Oswin (modificado), para escolher o que melhor representa o fenômeno de desorção.

Na Tabela 4.20, encontram-se os dados que representam os parâmetros dos modelos testados e ajustados para cada uma das temperaturas estudadas, bem como os coeficientes de determinação (R^2) e o valor do desvio relativo médio (MRE).

Tabela 4.20 Parâmetros de ajuste das isotermas de desorção em filé de peixe Bonito (*Sarda sarda*) para os diferentes modelos matemáticos

Modelo	Temperatura (°C)	Parâmetros			R^2	MRE(%)
		Xm	C			
BET (Linearizado)	5	0,110	87360,290		0,945	13,13
	25	0,110	7584,766		0,946	13,82
	40	0,096	31,148		0,984	8,39
	60	0,106	4,694		0,991	14,61
GAB	5	0,176	6,718	0,942	0,998	5,68
	25	0,173	6,367	0,922	0,992	11,75
	40	0,1190	6,377	0,968	0,991	11,18
	60	0,0901	13,570	1,020	0,993	11,02
HENDERSON	5	n	C		0,989	16,01
	25	0,815	0,007		0,984	13,23
	40	0,935	0,008		0,979	19,73
	60	0,784	0,008		0,971	22,83
OSWIN (Modificado)	5	A	B	C	0,997	15,18
	25	-297,288	59,516	0,609	0,990	11,91
	40	-165,132	33,081	0,586	0,990	13,43
	60	874,650	-21,86	0,693	0,987	17,00
		10136,590	-168,94	0,830		

De acordo com os resultados, verifica-se que as constantes dos modelos variaram com a temperatura e que o modelo de GAB descreveu com maior precisão as isotermas de

dessorção para atividade de água de 0,112 a 0,930, com valores de coeficientes de determinação variando de 0,991 a 0,998 observando-se menores valores de MRE entre os valores observados e preditos.

De acordo com esses resultados conclui-se, o modelo de GAB, representou satisfatoriamente as isotermas de dessorção em filé de peixe salgado e defumado. Talvez por ser um modelo tri-paramétrico, o modelo de GAB apresentou o melhor ajuste. Os valores experimentais e ajustados das isotermas de dessorção de 5, 25, 40 e 60°C, são mostrados na Fig. 4.40, as isotermas seguem uma curva do **tipo II** (LABUZA, 2000).

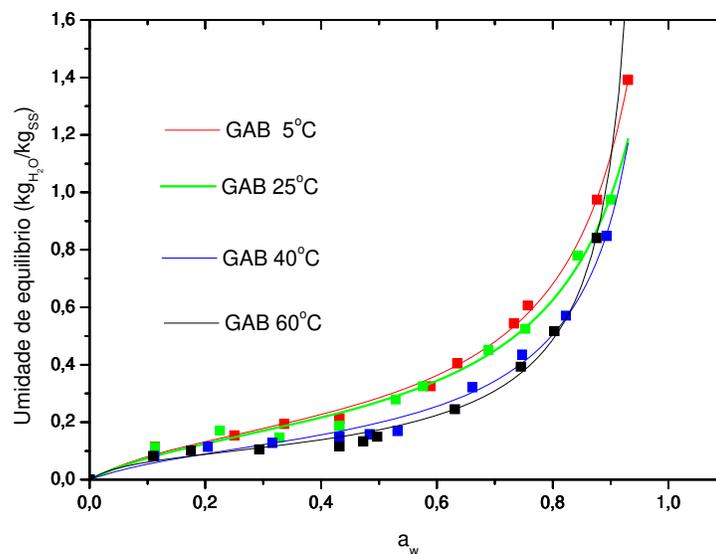


Figura 4.40 Isotermas de dessorção de Filés de Bonito (*Sarda sarda*).

Os valores da monocamada (X_m) obtidos com a equação de BET e ou GAB estão de acordo e próximos aos valores publicados: 7,7, 6,1 e 8,6g/100g b.s. para Bacalhau, Salmão e truta às temperaturas de 30, 37 e 5°C respectivamente (IGLESIAS & CHIRIFE, 1976b). O conteúdo de umidade de equilíbrio a baixas umidades relativas (10 a 50%) é quase constante, apresentando-se como uma linha horizontal, mas a tangente desta linha nesta faixa incrementa-se, quando decresce a temperatura. O comportamento da isoterma nesta faixa de umidade relativa pode ser interpretado como a estabilidade atingida pelo produto. Um incremento da umidade relativa do meio ambiente nesta faixa não afetará na estabilidade do produto. Há uma mudança na tangente das curvas à direita das isotermas. Esta mudança joga

um papel importante na estabilidade e armazenamento do produto a diferentes temperaturas a uma dada umidade relativa.

Em geral o conteúdo de umidade de equilíbrio decresce a um valor determinado de atividade de água, para um aumento de temperatura. Isto se pode observar na região de a_w de 0,30 a 0,80; na faixa do conteúdo de umidade de equilíbrio (0,10 a 0,60 kg H₂O/kg_{ss}). Para produtos de filés de bonito seco-salgados e defumados em experimentos prévios se determinou que o conteúdo final de umidade deve ser aproximadamente 55% em base úmida (1,22kgH₂O/kg_{ss}). Para determinar as condições de armazenamento desse tipo de produto à temperatura de 5°C, com a equação de GAB da isoterma de 5°C o valor correspondente do ponto de equilíbrio será de 91,8% de umidade relativa, é dizer que o ar que rodeia ao produto deverá ter uma $a_w = 0,918$. Esse ponto de equilíbrio é importante nos casos de cálculos e escolha das embalagens (GAL, 1983).

O calor isostérico de dessorção determinado neste trabalho possibilita quantificar com um 99,6% de precisão da demanda energética no processo da secagem no filé de peixe. A curva isostérica de dessorção ($\ln [a_w]$ versus $1/T$) (Fig. 4.41) em função da umidade de equilíbrio das amostras foi obtida baseada nos dados das curvas de equilíbrio higroscópico ajustadas pelo modelo de GAB.

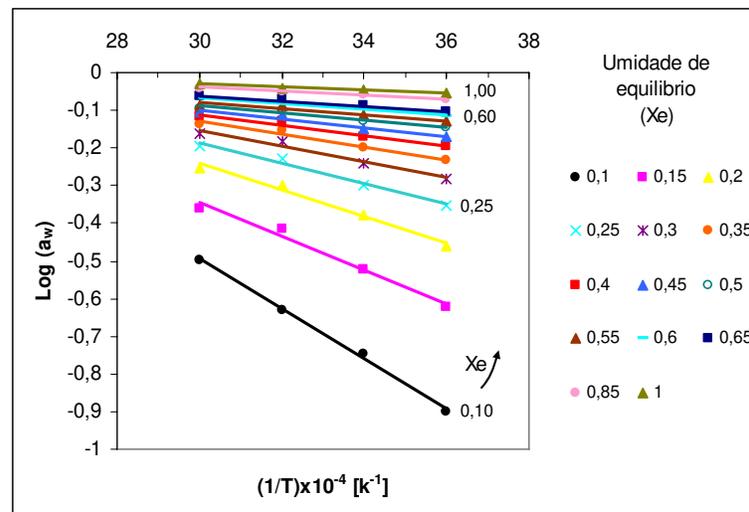


Figura 4.41 Curvas de $\ln (a_w)$ versus $1/T$ baseadas na equação de Clausius-Clapeyron, para diferentes níveis de conteúdo de umidade.

O valor do calor isostérico para cada conteúdo de umidade, corresponde ao valor do coeficiente de inclinação da reta (Fig. 4.41), multiplicado pela constante universal dos gases ($R = 0,4618 \text{ kJ} / \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) conforme propõe a equação de Clasius-Clapeyron. Esses valores se encontram listados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 Valores do calor isostérico de dessorção do filé de Bonito (*Sarda sarda*)

Nº	Xe(kg _{H2O} /kg _{ss})	Qst(kJ/Kg)
1	0,10	268,11
2	0,15	234,34
3	0,20	185,05
4	0,25	142,19
5	0,30	112,19
6	0,35	90,90
7	0,40	75,04
8	0,45	66,16
9	0,50	54,51
10	0,55	47,32
11	0,60	42,16
12	0,65	37,12
13	0,70	32,69
14	0,75	29,40
15	0,80	26,57
16	0,85	24,10
17	0,90	21,97
18	0,95	20,05
19	1,00	18,34

Dos dados da Tabela 4.21, nota-se decréscimo do calor isostérico (Q_{ST}) com a umidade de equilíbrio, ou seja, quanto menor a umidade do filé do Bonito (*Sarda sarda*) durante a dessorção, mais energia é requerida para evaporar a água ligada à estrutura biológica do produto. Resultado semelhante foi encontrado por SABLANI et al (2001) ao estudarem isotermas de sorção e o calor isostérico em filés de sardinhas a três temperaturas e para carne salgada (IGBEKA & BLAISDELL, 1982).

Na Fig. 4.42, mostra-se a quantidade de energia que deve ser retirada do produto durante a dessorção (secagem), Observa-se que esta energia diminui rapidamente ate um conteúdo de umidade de 0,60 kgH₂O/kg_{ss}, uma quantidade de energia equivalente a 42 kJ/kgH₂O é necessário para evaporar a água até um valor aproximado de umidade de equilíbrio de 0,60 kgH₂O/kg_{ss}.

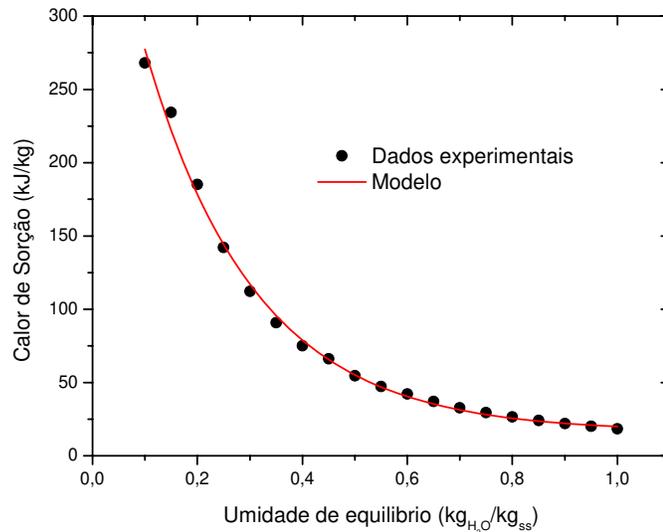


Figura 4.42 Calor isostérico em função do conteúdo de umidade do pescado salgado PVOD e defumado, de acordo com a equação de ajuste proposto neste trabalho.

Na medida em que a umidade de equilíbrio decresce o valor do calor isostérico aumenta, nesse ponto a capacidade de retenção de água do alimento começa a aumentar devido a uma concentração cada vez maior de gorduras, proteínas e as sais de cloreto de sódio (na fase aquosa) do alimento, a camada monomolecular fica mais fortemente ligada aos grupos polares destas substâncias produzidas por um aumento das ligações de hidrogeniones das moléculas de água que formam progressivamente estruturas extremamente ordenadas e rígidas nas quais se precisariam cada vez mais de maior energia para quebrá-las e poder liberar uma molécula de água em forma de vapor.

Para o ajuste da curva do calor isostérico (Q_{ST}) em função da umidade de equilíbrio (X_e) durante a dessorção, utilizou-se o modelo matemático de três parâmetros proposto neste trabalho o qual se apresenta na equação 4.14.

$$Q_{ST} = A + B \cdot \exp(-X_e / C) \quad (4.14)$$

Os parâmetros calculados para este modelo foram: $A = 16,254$, $B = 420,015$ e $C = 0,210$; o coeficiente de determinação (R^2) para este ajuste foi de 0,996.

4.12 Resultado dos parâmetros mecânicos do filé de bonito

4.12.1 Tensão na Ruptura

Na figura 4.43 apresentam-se as curvas típicas encontradas nos ensaios de compressão a altas deformações para os filés (A) *in natura*, (B) OD, (C) PVOD, (D) OD secos e (E) PVOD secos, respectivamente.

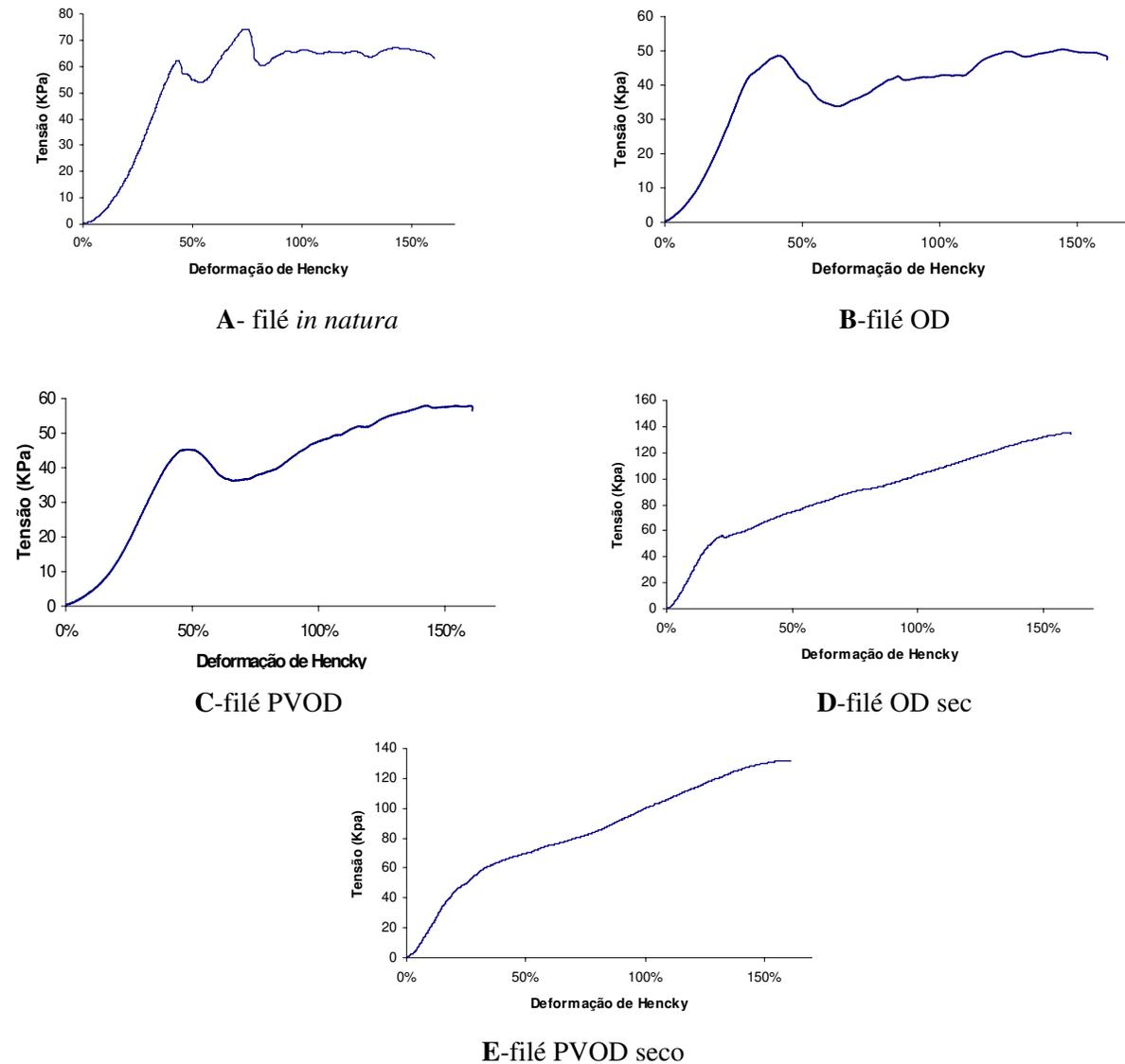


Figura 4.43 Curvas típica de tensão versus deformação para o filé de bonito (*Sarda sarda*)

Analisando-se as figuras de 4.43 (A, B, C, D e E) pode-se notar que não houve ruptura dos filés secos. No caso dos filés *in natura*, OD e PVOD a ruptura ocorre em uma deformação de Hencky de aproximadamente 66 %. Como já mencionado no item 3.3.9.2, utilizou-se este valor de deformação para avaliar a tensão, nos casos em que a amostra não rompeu, e compará-la com a tensão na ruptura, nos casos em que esta ocorreu.

A Fig. 4.44 (A) apresenta os valores encontrados para a tensão e (B) apresenta as respectivas deformações de Hencky nos ensaios realizados com os diferentes produtos, além dos desvios padrão para as 5 repetições realizadas.

Uma possível explicação para o fato de que as amostras secas não se rompem está na fragilidade do tecido conectivo, composto principalmente por colágeno e elastina. Como mostrado por BUGEON (2001), a instabilidade térmica do colágeno dos peixes faz com que ele perca rapidamente as suas propriedades estruturais quando é aquecido. Esta perda ocasiona uma aderência muito menor entre as camadas de tecido muscular. Por isso, quando os filés secos são submetidos à compressão a altas deformações os miótomos (camadas de fibras musculares paralelas umas às outras) deslizam uns sobre os outros, escorregam e não se rompem.

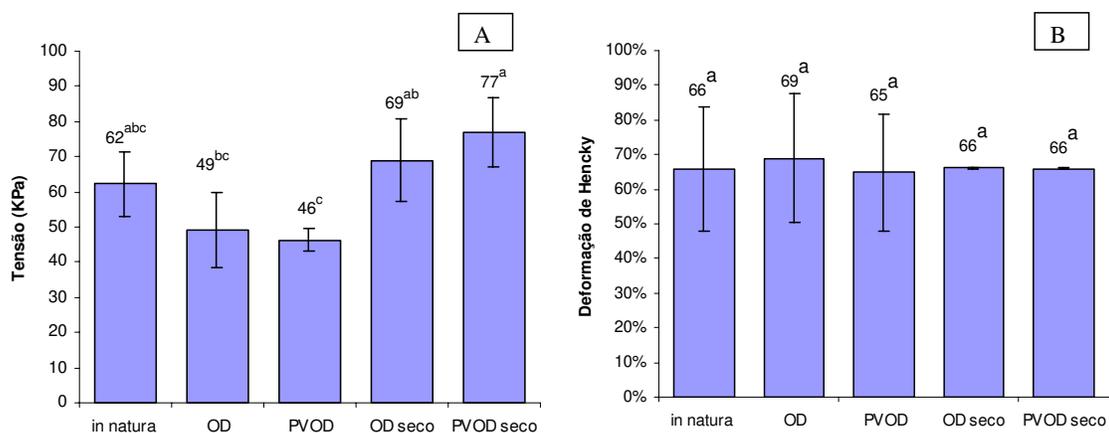


Figura 4.44 Valores de tensão e respectiva deformação para os diferentes produtos avaliados

Comparando-se inicialmente os filés *in natura*, OD e PVOD, nos quais ocorreu ruptura, observa-se que a tensão na ruptura apresentou um decréscimo após a desidratação

osmótica. Apesar dos resultados fornecidos pela análise estatística mostrarem que não há diferença ($p \geq 0,05$) significativa entre eles, o que pode ser explicado pelos desvios dos resultados gerados pela heterogeneidade intrínseca do produto, pode-se notar esta tendência à diminuição da tensão na ruptura. Uma possível razão para este comportamento está na perda de água durante a desidratação, o que torna o produto ligeiramente mais quebradiço, ocasionando ruptura sob uma tensão menor. Também pode ocorrer um ligeiro amolecimento do músculo, pois para uma mesma deformação utiliza-se menor tensão. Uma observação importante a ser feita é que a tensão diminuiu mas a deformação na qual a ruptura ocorreu foi praticamente a mesma.

Analisando-se os filés secos e comparando-os com os filés *in natura* e desidratados, sob uma mesma deformação, percebe-se um aumento na tensão. Este aumento indica que o produto ficou mais rígido e que por isso é preciso de uma força maior para que se obtenha uma mesma deformação. Esta rigidez é provocada pela saída de água e aglomeração das proteínas miofibrilares.

Analisando-se as curvas típicas de cada processo, percebe-se que inicialmente a inclinação das curvas dos produtos secos é maior que dos outros produtos (até aproximadamente 20% de deformação de Hencky), indicando que o produto ficou mais quebradiço e que aparentemente ainda não havia começado o deslizamento das camadas de músculo do peixe. No momento em que isto começa a ocorrer, percebe-se então uma alteração no perfil da curva.

A seguir, estão apresentadas as figuras 4.45 (A, B, C e D), mostrando as curvas típicas obtidas nos ensaios de compressão uniaxial a altas deformações dos diversos produtos do segundo lote de peixe analisado.

Os valores apresentados na figura 4.46(A e B) revelam que os filés *in natura* secos apresentam uma tensão maior que os filés PVOD secos e PVOD secos sem fumaça, para uma mesma deformação. Este valor só é significativamente diferente do obtido para os filés *in*

natura. Isto indica que sem o pré-tratamento osmótico, a secagem origina um produto final mais rígido.

Comparando-se PVOD seco com e sem fumaça, não se percebe nenhuma diferença significativa.

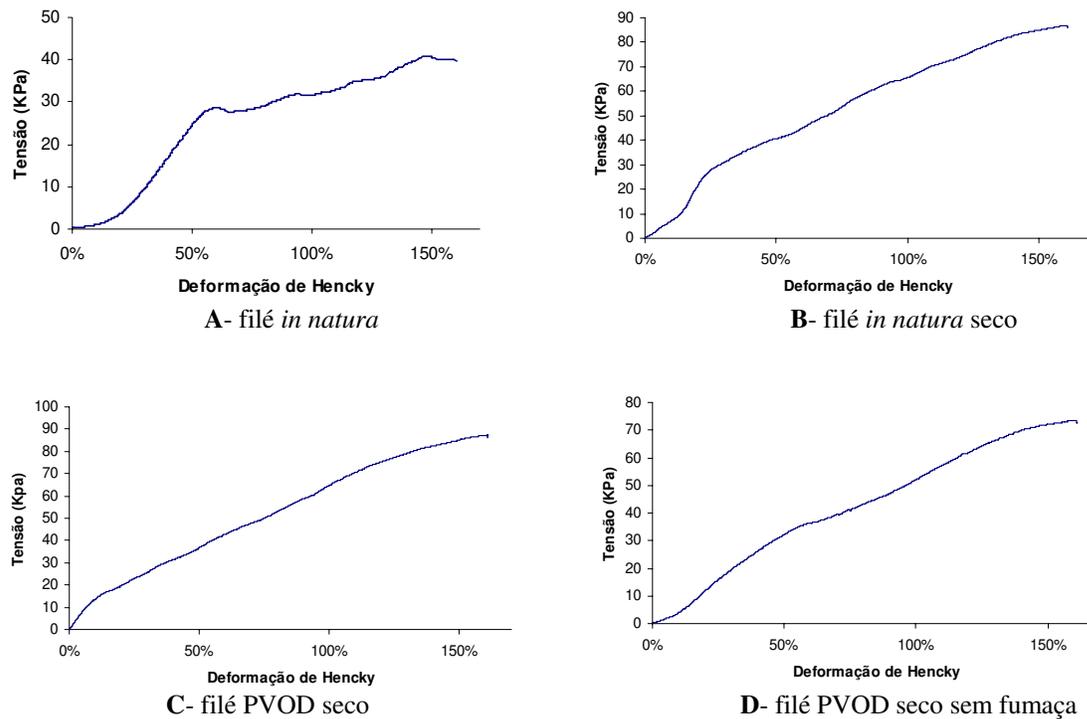


Figura 4.45 Curva típica de tensão versus deformação para o filé de bonito (*Sarda sarda*).

As figuras 4.46 (A) e (B) apresentam os valores de tensão e deformação para os produtos avaliados.

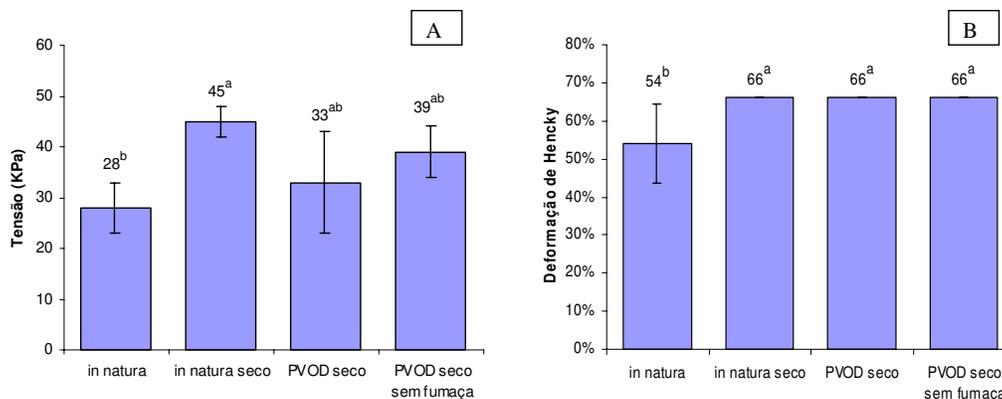


Figura 4.46 Valores de tensão e respectiva deformação para os diferentes produtos avaliados

4.12.2 Tempo de relaxação e Tensão Residual

Na figura 4.47 apresentam-se as curvas médias obtidas nos ensaios de relaxação de tensões, para o primeiro lote de peixe analisado. Foram realizadas 5 repetições com cada tipo de produto. A tensão está apresentada em escala logarítmica para que todas as curvas obtidas pudessem ser colocadas num mesmo gráfico.

A partir dos resultados apresentados na Fig. 4.48 observa-se que quanto ao tempo de relaxação não se verificou alteração significativa após os diferentes processos. Este tempo indica quão próximo um alimento viscoelástico se encontra de um elemento totalmente viscoso ou totalmente elástico. Para a desidratação osmótica, pouca alteração é gerada na estrutura do produto e por isso também o comportamento observado mantém-se praticamente o mesmo. No caso da secagem, estes resultados podem ser explicados a partir da análise do que ocorre durante o processo: simultaneamente à saída de água ocorre desestruturação do produto ocasionada pela alta temperatura. Por isso, ao mesmo tempo em que perde água, principal responsável pelas características viscosas do peixe, ocorre perda da elasticidade das células devido ao dano causado pelo calor, e então o comportamento viscoelástico do material se mantém. Quanto à tensão residual, também não se percebe diferença significativa entre os filés *in natura* e os filés secos, pois esta tensão está também relacionada ao comportamento viscoelástico do produto, que, como mencionado, não se altera.

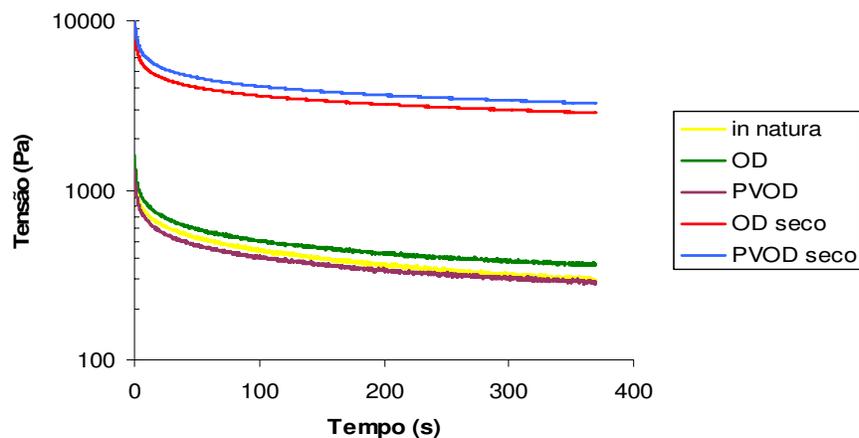


Figura 4.47 Curvas médias de tensão versus tempo para os diferentes produtos avaliados

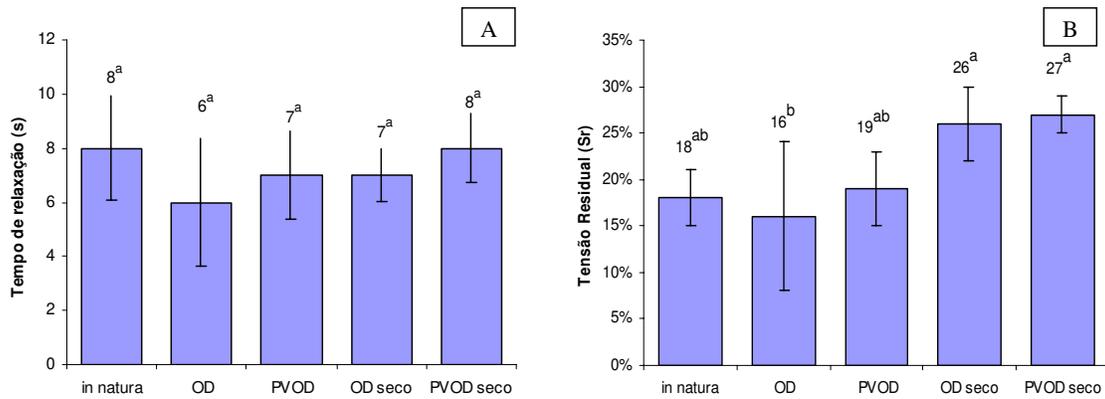


Figura 4.48 Tempo de relaxação e respectiva tensão residual para os diferentes produtos avaliados

Outra informação fornecida pelo gráfico é quanto à dureza do produto. Percebe-se que as curvas de relaxação dos filés secos estão bem acima das curvas dos filés *in natura*, OD e PVOD, indicando uma tensão maior no produto e, portanto, uma dureza maior. A tensão residual é a porcentagem da tensão inicial que não se relaxaria nem mesmo após um suposto tempo infinito. Como a tensão inicial dos produtos secos é maior que a dos outros produtos e a porcentagem da tensão residual é praticamente a mesma, também a tensão final se mantém maior nos produtos secos.

Para o segundo lote de peixe avaliado, as curvas médias obtidas estão apresentadas na Fig. 4.49.

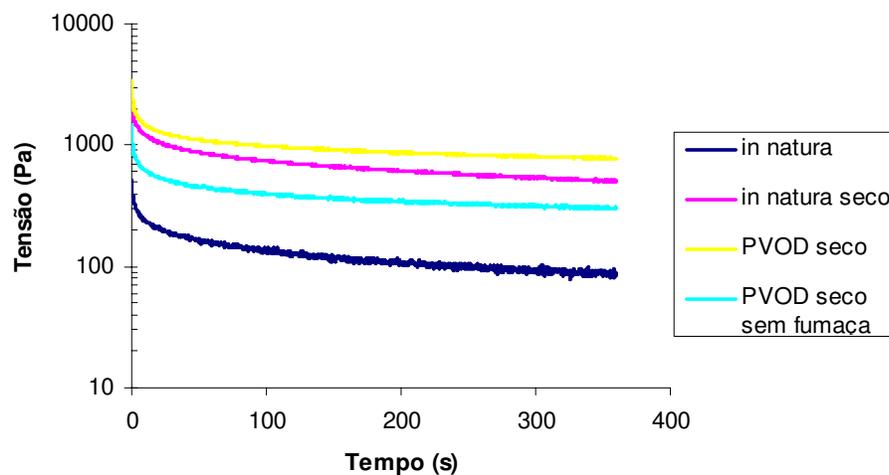


Figura 4.49 Curvas médias de tensão versus tempo para os diferentes produtos avaliados

Após a modelagem dos dados obtidos experimentalmente, obtiveram-se os valores de tempo de relaxação e respectiva tensão residual. Os valores estão apresentados na Fig. 4.50.

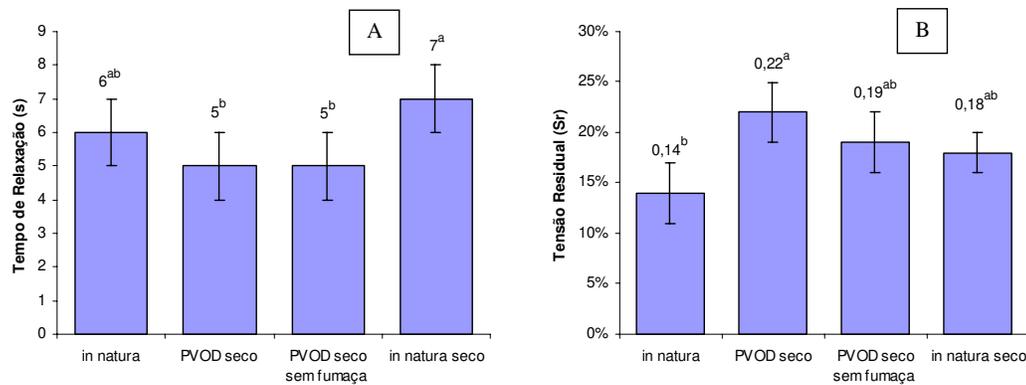


Figura 4.50 Tempo de relaxação e respectiva tensão residual para os diferentes produtos avaliados

Uma observação importante a ser feita a partir da análise das figuras 4.48 e 4.50 é que para o produto *in natura*, analisado dos diferentes lotes, são percebidas mudanças consideráveis, devido à heterogeneidade intrínseca do produto gerada por diversos fatores, tais como propriedades do músculo e seus componentes, idade, tamanho e estado nutricional, glicólise, pH, estado de 'rigor mortis', temperatura de armazenamento, dentre outros (JOHNSTON, 1999).

Também para este segundo lote, percebe-se que as curvas de relaxação apresentam valores de tensão mais próximos para os diferentes produtos avaliados. Mesmo assim, observa-se maior dureza nos produtos secos. Quanto ao tempo de relaxação, não foram encontradas diferenças significativas entre os filés PVOD secos e PVOD secos sem fumaça. Neste caso, a diferença encontrada está entre os filés PVOD secos e os filés *in natura* secos, sendo que para estes o tempo de relaxação encontrado foi maior. Por outro lado, dentre os filés processados, foram os que apresentaram maior tensão residual, apesar dos valores não serem significativamente diferentes.

As diferenças encontradas entre filés PVOD secos com e sem a aspersão de fumaça líquida, não foram significativas, mas percebe-se uma menor tensão residual nos filés que não foram defumados. Na defumação com fumaça líquida, o produto além de passar pelos

processos de salga e pré-secagem, após a aplicação da fumaça deve passar por um tratamento térmico com o intuito de remover a umidade superficial além de auxiliar a formação da cor do produto (PARDI et al., 1994). A remoção desta umidade superficial pode ocasionar a formação de uma película de fumaça líquida na superfície que pode ter gerado a pequena variação observada nos valores de tensão entre os filés PVOD secos com e sem a aplicação da fumaça líquida.

4.12.3 Análise de perfil de textura (TPA)

A figuras 4.51 (A e B) apresentam as curvas típicas de TPA obtidas para filés OD (A) e PVOD (B), respectivamente.

Os resultados obtidos nos ensaio de TPA para os filés de OD secos e PVOD secos estão apresentados na Tabela 4.22, com os respectivos desvios padrão, para as 6 repetições realizadas.

Dos parâmetros obtidos no TPA, a elasticidade não foi avaliada, pois a sonda utilizada causava cisalhamento e corte da amostra durante a primeira compressão. A elasticidade então não teria nenhum valor físico porque está relacionada à altura que a amostra recupera após a primeira compressão, e como houve corte e não apenas deformação, não há sentido em esperar que a amostra se recupere. Conseqüentemente, também não se avaliou a mastigabilidade, porque este é um parâmetro calculado pelo produto da gomosidade pela elasticidade.

Tabela 4.22 Dados obtidos em ensaio de TPA

Parâmetros	Dureza (N)	Fraturabilidade (N)	Adesividade (N.s)	Coesividade	Gomosidade (N)
OD seco	5 ± 2	5 ± 1	-0,05 ± 0,06	0,08 ± 0,03	0,5 ± 0,2
PVOD seco	5 ± 1	6 ± 4	0,002 ± 0,004	0,09 ± 0,02	0,5 ± 0,1

Nem todos os parâmetros apresentados na Tabela 4.22 são possíveis de correlacionar com uma análise sensorial do produto. Esta correlação sensorial é um dos principais objetivos do TPA. Se o parâmetro em questão não for significativo no tipo de produto avaliado, os desvios

associados às medidas realizadas pelo equipamento podem ser até mesmo maiores que o próprio valor obtido e então o resultado não é representativo das características do produto.

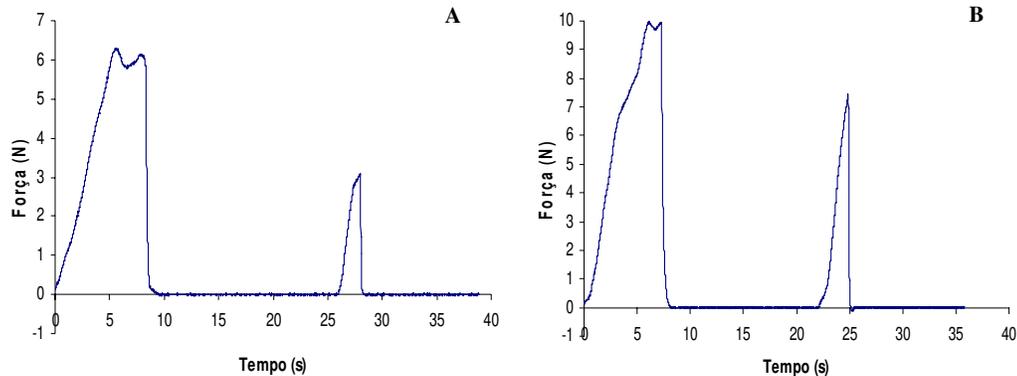


Figura 4.51 Curvas típicas obtidas em ensaio de TPA para filés (A):OD secos e (B): PVOD secos

No caso dos filés secos, nota-se que os valores de adesividade são muito próximos de zero e que os desvios são muito grandes, e por isto pode-se dizer que este não é um parâmetro significativo na análise deste tipo de produto.

Foram encontrados valores significativos para a fraturabilidade, indicando que a amostra é quebradiça e frágil. Isto também pode ser visto pelos baixos valores encontrados para a coesividade, que representa a força das ligações internas que constituem o alimento (ROSENTHAL, 1999).

Bons resultados foram obtidos para a dureza, para a qual não foram encontradas diferenças significativas entre OD e PVOD secos. Os baixos valores encontrados podem ser explicados pelo fato de que a sonda cisalhou e cortou a amostra e esta por ser frágil, quebradiça e pouco coesa facilmente se rompeu. Este é um resultado que deve ser ressaltado, pois se por um lado, na compressão uniaxial a altas deformações não houve ruptura, por outro, nota-se que sob cisalhamento, a ruptura ocorreu mesmo sob ação de forças menores.

Este resultado também pode ser confirmado pelo baixo valor de gomosidade encontrado nos dois tipos de produto avaliados. A gomosidade representa a energia necessária

para desintegrar um alimento semi-sólido até que esteja pronto para ser engolido e o resultado obtido indica que o produto é pouco pastoso (STEFFE, 1996).

4.13 Resultado da Análise Microbiológica

Do ponto de vista sanitário o produto seco-salgado PVOD e defumado apresentou qualidade satisfatória com a contagem de microorganismos de acordo com os padrões legais vigentes estabelecidos pela resolução RDC Numero 12 de 01 de janeiro de 2001, da Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o que garante o cuidado das boas práticas usadas durante o processo de fabricação nos testes experimentais, os resultados das análises são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 Análise microbiológica de pescado seco salgado e defumado: Limites e tolerâncias

Analises	Legislação	Resultados
Salmonela (em 25g)	Ausente	Ausente
Coliformes Totais (NMP/g)	Max. 10^2 /g	<3.0
Clostrídios Sulfito-redutores (UFC/g)	Max. 5×10^2 /g	< 10^2
Staphylococcus aureus (UFC/g)	Max. 10^3 /g	<10

No apêndice R, apresenta-se copia do laudo de análise Nº MB 3722/04 do departamento de Microbiologia do Instituto de tecnologia de Alimentos – ITAL.

4.14 Resultado do Analise Sensorial

Na avaliação sensorial de aceitação do produto obteve uma nota media de 08 (oito) correspondendo à faixa de “Gostei muito” na escala Hedônica de 09 pontos, não houve diferença estatística significativa ($p > 0.05$) para o fator de aceitação do filé seco salgado e defumado entre os Blocos dos tratamentos térmicos empregados. Da Fig. 4.52 se apresenta o histograma de avaliação do grau de aceitação do produto pelos provadores.

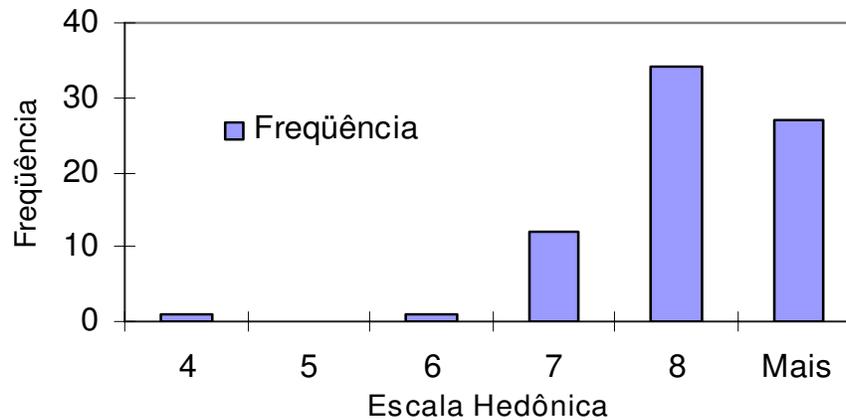


Figura 4.52 Histograma da avaliação de aceitação do filé de Bonito salgado PVOD com defumação líquida e seco.

Na Fig. 4.53, apresenta-se o histograma do grau de intenção de compra do produto que foi qualificada com a nota média de 5 pontos na escala “certamente compraria” isto permitiria qualificar ao produto como potencial para a sua fabricação e comercialização.

Pode-se concluir que não existe diferença entre os tratamentos térmicos empregados e que portanto, os Blocos I, II e III podem ser usados indistintamente para a obtenção de um produto de alta aceitabilidade sensorial. Posteriores estudos econômicos poderiam definir a escolha do tipo de tratamento que deveria ser empregado.

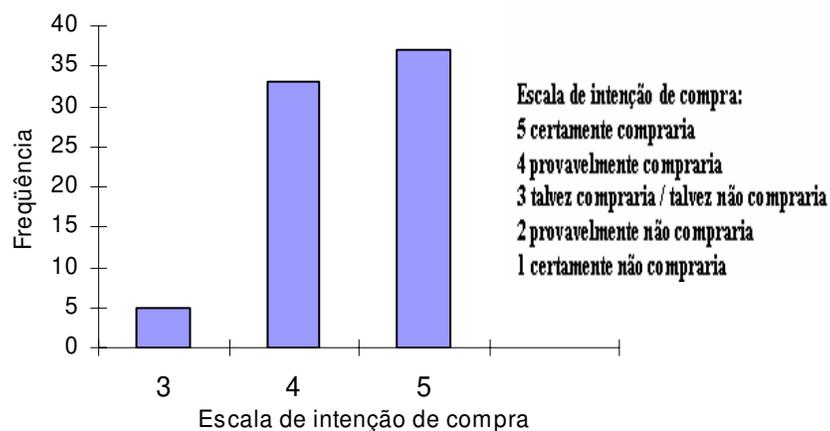


Figura 4.53 Histograma da intenção de compra do filé de Bonito seco, salgado PVOD e defumado.

5 – CONCLUSÕES

Dos estudos do processo de desidratação osmótica a vácuo defumação líquida e secagem de filés de Bonito, as seguintes conclusões foram possíveis de obter:

1. A desidratação osmótica a vácuo incrementa os ganhos de sal e produz um aumento na perda de água com valores maiores que os apresentados na desidratação osmótica a pressão atmosférica, empregando inclusive baixas temperaturas, o que faria possível diminuir os tempos do processo de salga e permitir um aumento da produção na fabricação de produtos curados de boa qualidade a escala industrial.
2. A porosidade efetiva (ε_e) do filé de Bonito foi da ordem de 3,2%, valor similar ao publicados para outras espécies da pesca.
3. O processo da transferência de sólidos durante a desidratação osmótica a vácuo e a pressão atmosférica podem ser modelados mediante as equações simplificadas de Fick. Os valores da difusividade efetiva para os processos da desidratação osmótica a 5°C por pulso de vácuo e à pressão atmosférica foram da ordem de $9,46 \cdot 10^{-10}$ e $8,55 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Os valores de difusividade efetiva obtidos são da mesma ordem que os publicados para outras espécies na bibliografia.
4. Durante a pré-secagem, observa-se um período curto de taxa de secagem constante. Praticamente depois dos 40 minutos de secagem, o processo transcorre à taxa de secagem decrescente. Os coeficientes individuais de transferência de calor e massa obtidos durante a taxa de secagem constante foram: $h_c = 26,04 \text{ W} / \text{m}^2 \text{ K}$ e de $K_M = 0,026 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{sm}^2 \Delta x$, operando com uma velocidade de ar de secagem de 0,5m/s.
5. A cinética de secagem para as duas etapas de secagem acontece no período de taxa de secagem decrescente.

6. Os valores da difusividade efetiva para o processo de secagem para as temperaturas das primeiras etapas de 40, 50 e 60°C foram da ordem de $1,25 \cdot 10^{-10}$, $1,45 \cdot 10^{-10}$ e $1,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$; e para as segundas etapas de 60, 70 e 80°C foram da ordem de $0,96 \cdot 10^{-10}$, $1,25 \cdot 10^{-10}$ e $1,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.
7. O valor da energia de ativação (E_a) para os processos de secagem entre as temperaturas empregadas para a primeira e segunda etapa foram de 16,94kJ/mol e 29,04kJ/mol respectivamente.
8. Os tratamentos térmicos de pasteurização durante a secagem foram para duas condições com alta segurança eficazes na inativação da *Listeria monocytogenes*.
9. Dos modelos usados para o ajuste das isotermas de dessorção, o que melhor se adapta aos resultados experimentais é o modelo de GAB.
10. Não ocorre ruptura de filés secos sob compressão uniaxial a altas deformações. A desidratação osmótica não ocasiona significativa alteração na tensão de ruptura dos filés desidratados e nem mesmo na deformação em que a ruptura ocorre, em comparação com filés *in natura*. Não ocorre variação significativa no tempo de relaxação e na tensão residual com os processos de desidratação osmótica e com a secagem. Os produtos secos são mais duros e quebradiços. Quanto à textura, nenhuma diferença significativa foi percebida nos filés PVOD processados, com e sem a aplicação de fumaça líquida por aspersão.
11. A carga microbiana do produto acabado está dentro dos padrões sanitários estabelecidos pela regulamentação e leis Brasileiras na área de alimentos.
12. A análise sensorial indicou um alto índice de aceitação do produto.

13. Os parâmetros ótimos de fabricação baseado no presente trabalho para este tipo de produto podem ser fixados nas seguintes variáveis físicas: etapa da desidratação osmótica a vácuo: temperatura da solução osmótica 5°C, concentração da salmoura 15%, tempo de pulso de vácuo 10min, pressão de vácuo 150mbar e tempo de processamento 60min; etapa da pré-secagem: temperatura do ar 30°C, velocidade do 0,5m/s e tempo do processo 40min; etapa da defumação líquida: método por aspersion, temperatura de aplicação 25°C, tempo de aplicação 30 segundos e tempo de repouso 5 min; etapa da secagem selecionada: Bloco III, 1º etapa 60°C, tempo de processo 2h, 2º etapa 80°C, tempo de processo 2h, velocidade do ar de secagem 1,5m/s e umidade relativa do ar à entrada do secador de 64%.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o tempo de destruição térmica dos principais microorganismos deste tipo de produto, para determinar os valores D e Z.
- Estudar o tipo de envase e embalagem para a comercialização do produto com ou sem atmosfera modificada e os seus efeitos na vida de prateleira, avaliando a estabilidade do produto durante “n” dias de armazenamento a temperatura ambiente e refrigerada. Sabe-se que a rancidez encontra-se, geralmente, associada às reações químicas de oxidação no produto e à taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) pela embalagem. Analisar a evolução do peróxido em função do tempo de armazenamento. O aumento da umidade do file de Bonito, seco, salgado e defumado no tempo de armazenagem é decorrente da permeabilidade da embalagem ao vapor de água. As condições ideais de armazenamento desse tipo de produto: ao abrigo de luz, sob vácuo e à temperatura de 5°C.
- Estudar o uso de inibidores ou aditivos de propriedades antibacterianas que associados ao cloreto de sódio tal como o lactato de sódio prolonga a vida-de-prateleira, preserva a qualidade sensorial do produto e da segurança alimentar, principalmente com relação aos microrganismos patogênicos *Clostridium botulinum* e *Listeria monocytogenes*.
- Aprofundar as características tecnológicas do Bonito (sarda), atualmente existe pouca informação a respeito que compreenderia: Composição química mais detalhada, estudo dos rendimentos dos componentes (cabeça, filé, posta, etc.), estudo da vida útil em gelo; que sirvam de base de forma a propiciar uma resposta rápida de aplicação de novas tecnologias e despertar o interesse dos empresários.
- Realizar estudos da transição vítrea no processamento de Bonito salgado (PVOD e OD) defumado e seco.
- Continuar as pesquisas com outras variedades de pescados e assim permitir uma maior disseminação e valorização de proteína do pescado para expandir o uso do pescado na cultura culinária Brasileira.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADICON. **Boletim Técnico de Pescado Defumado**. São Paulo, ADICOM Ind. E. com. De Aditivos Ltda., 7p, 1994.

ADICON. Fumaça líquida. Disponível em:

<<http://www.adicon.com.br/novidades.htm>>. Acesso em: 15 Abr. 2002.

AMARAL, R. S. **Secagem e defumação líquida de peixe matrinchã (Brycon Cephalus)**. Campinas, 2000. 152p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

AMARAL, R. S. **Estudo do processo de desidratação osmótica e secagem de filés de mapará (*Hypophthalmus edentatus*)** Campinas, 2005. 250p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

AMBIEL, C. **Efeitos das concentrações combinadas de cloreto e lactato de sódio na qualidade e conservação de um sucedâneo da carne-de-sol**. Campinas, 2004. 86p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ANDERSON, R. B. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation. **J. Am. Chem. Soc.** v. 68, p. 686-691, 1946.

ANVISA. Alimentos legislação. Disponível em:

<<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/index.htm>> Acesso em: 15 Abril, 2001.

ANVISA. Portaria 451. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/451_97.htm> Acesso em: 15 Outb. 2004.

AOAC. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists** (16th edn.), ed. W. Horwitz. AOAC, Washington DC, USA, 1995.

- ASHIE, I. N. A.; SMITH, J. P.; SIMPSON, B. K. Spoilage and shelf-life extension of fresh fish and shellfish. **Critical Review in Food Science and Nutrition**, v 36, p. 87-121.1996.
- BAIK, O.; MARCOTTE, M. Modeling the moisture diffusivity in a baking cake. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 27-36, 2002.
- BALABAN, M.; PIGOTT, G.M. Shrinkage in Fish Muscle During Drying. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 2, p.510 – 511, 1986.
- BARAT J. M. **Equilibrium and Pseudo-equilibrium situation in cellular food-osmotic solution system**. Inc: Proceedings of the meeting Process Optimization and Minimal Processes of Food. Warsaw, December 1997.
- BARAT, J. M.; FITO, P.; CHIRALT A. Modeling of simultaneous mass transfer and structural change in fruit tissues. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 77-85, 2001.
- BARAT, J. M.; RODRIGUEZ-BARONA, S.; ANDRES, A.; FITO, P. Cod salting manufacturing analysis, **Food Research International**, v. 36, n. 5, p. 447-453, 2003.
- BELTRAN, A.; PELAEZ, C.; MORAL, A. Keeping quality of vacuum-packaged smoked sardine fillets: microbiological aspects. **Z. Lebensm. Unters. Forsch.**, v.188, p. 232-236, 1989.
- BEN EMBAREK, P. K. Presence, detection and growth of *Listeria monocytogenes* in seafoods: a review. **International Journal of Food Microbiology**, v.23, p. 17-34, 1994.
- BERTUZZI, M.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. Thermodynamic Analysis of Water Vapour Sorption of Edible Starch Based Films, **Food Sci Tech Int**.v. 9, n. 2, p.115-121, 2003.
- BOERI R. L.; MOSHIAR S. M.; LUPIN H. M. Estudio comparativo de los procesos de salado húmedo y seco de merluza (*Merluccius hubbsi*). **Rev. Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v.22, n. 1, p. 139-145, 1982.

BRUNAUER, S.; DEMING L. S.; DEMING W. E.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v.62, p.1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.** v.60, p.309-319, 1938.

BUGUEÑO, G. **Salado ahumado de Salmon (Salmo Salar) por impregnación a vacío. Influencia del envasado en la calidad.** PhD. Thesis. Universidad Politécnica de Valencia. España, 2000.

BUGEON, J. **Contribution du Tissu Conjonctif et du Collagène dans les Relations Structure et Texture de la Chair de Truite.** Dissertação (Doutorado em biologia), 2001, 195 p., Université de Rennes, France.

BURGES, G.; CUTTING, C.; LOVERN, J.; WATERMAN, J. El pescado y las industrias derivadas de la pesca. 2da edit. Edit. Acribia SA. Zaragoza, Espana, 1987.

CAMPOS, E. I.; SERRA, J. A.; FITO, P. “Estúdio de la deshidratación osmótica a vacío por pulsos en truchas (Salmo Gairneri) cultivadas” en anales de investigación del master en Ciencia e Ingeniería de Alimentos, volumen III, Ed. Fito, P., Serra, J., Hernandez, E., Vidal, D. SPUPV ISBN: 84-7721-241-4, p. 493-509, 1993.

CARVALHO Jr., B. C. **Estudo da evolução das carnes bovinas salgadas no Brasil e desenvolvimento de um produto similar à carne-de-sol.** Campinas, 2002. 238p. Tese (doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

CARDENAS, M. Estúdio de algunos Fenómenos de transferencia de matéria durante la deshidratación osmótica de anguila mediante disoluciones mixtas de cloruro sódico y jarabe de glucosa. **Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos**, Valencia, Espana, 2001.

COLLIGNAN, A.; RAOULT-WACK, A. L. Dewatering and salting of cod by immersion in concentrated sugar/salt solution. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 27, p. 259-264, 1994.

- COLLIGNAN, A.; BOHUON, P.; DEUMIER, F.; POLIGNE, I. Osmotic treatment of fish and meat products. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.153-162, 2001.
- CORZO, O.; BRACHO, N. Osmotic dehydration kinetics of sardine sheets using Zugarramurdi and Lupín model. **Journal of Food Engineering**, v.66, p. 51-56, 2005.
- COSTELL, E; FISMAN, S. M.; DURÁN, L. Propiedades Físicas I – Reología de sólidos y textura. In: Aguilera, J. M. Temas en tecnología de alimentos, México: ed. Instituto Politécnico Nacional, v. I, cap. 6, p. 215-260, 1997.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2nd. edit. Great Britain. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- CHIRALT, A. Experimentos de Físico-química de Alimentos. Edit Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2002.
- CHIRALT, A.; FITO, P.; BARAT, J. M.; ANDRES, A.; GONZALES-MARTINEZ, C.; ESCRICHE, I.; CAMACHO, M. M. Use of vacuum impregnation in food salting process. **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 141-151, 2001.
- CHIRIFE, J.; FAVETTO, G. J. Some physical-chemical basis of food preservation by combined methods. **Food Research International**, Oxford, v.25, n.5, p.389-396, 1992.
- DEUMIER, F.; BOHUON, P.; TRYSTRAM, G.; SABER, N.; COLLIGNAN, A. Pulsed vacuum brining of poultry meat: experimental study on the impact of vacuum cycles on mass transfer, **Journal of Food Engineering** v. 58, p. 75-83, 2003.
- DIHUI, W.; JUMING, T. Salt diffusivities and salt diffusion in farmed Atlantic salmon muscle as influenced by rigor mortis. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 115-123, 2000.
- DILLON, R.; PATEL, T.; RATNAM, S. Occurrence of Listeria in hot and cold smoked seafood products. **International Journal of Food Microbiology**, v. 22, p. 73-77, 1994.

DIPOA. Inspeção industrial sanitária. Disponível

em:<<http://www.agricultura.gov.br/sda/dipoa/riispoa.html#tituloi>>. Acesso: Set. 2002.

DOE PETER E. Fish Drying & Smoking. Production and Quality. 1st edit., Editorial Technomic. USA 1998.

DUCKWORTH, R. B. The properties of water around the surface of food colloids. Proc. Inst. **Food Sci. Technol**, v.5, p.50-59, 1972.

DUNAJSKI, E. Texture of fish muscle. **Journal of Texture Studies**, v. 10, p. 301-318, 1979.

ESCRICHE, I.; GARCIA, R.; ANDRES, A.; FITO, P. Osmotic dehydration of Kiwi Fruit (*Actinidia Chinensis*): Fluxes and Mass Transfer Kinetics. **Journal of Food Process Engineering**, v. 23, p.191-205, 2000.

EKLUND, M.; POYSKY, F.; PARANJPYE, R.; LASHBROOK, L.; PETERSON, M.; PELROY, G. Incidence and source of *Listeria monocytogenes* in cold-smoked fishery products and processing plants. **Journal of food Protection**, v. 58, n. 5, p. 502-508, 1995.

FAO. **Fisheries Statistic Yearbook-1991**, Rome,73:100,104,206. 1993.

FAO. **Industria da pesca**. Disponível em:<<http://www.fao.org/fi/publ/publ.asp>>. Acesso: 5 Maio. 2002.

FAO. **Composição de alimentos**. Disponível em:
<<http://www.rlc.fao.org/bases/alimento/print>>. Acesso: Sept. 2004.

FAO. **Statistical Databases**. Disponível em: <<http://www.faostat.fao.org/>> Acesso:Nov.2005

FARBER, J. M.; PETERKIN, P. I. *Listeria monocytogenes*, a food-borne pathogen. **Microbiol. Rev.**, v, 55, p. 476-511, 1991.

FAVETO, G. J.; CHIRIFE, J. Simplified method for the prediction of water activity in binary aqueous solutions. **Journal of Food Technology**, v. 20, p. 631-636, 1985.

FDA. Pathogen survival through cooking. Ch16. **Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance**, 3rd edit., p. 209 –218. Food and Drug Administration, Center for Food safety and Applied Nutrition, Office of Seafood, Washington, DC. 2001.

FDA. **Tratamento térmico**. Disponível em:

<<http://www.cfsan.fda.gov/~comm/haccp4x4.html>> Acesso em: Jan. 2004.

FDA. **Structure and initial data survey for the risk assessment of the public health impact of foodborne *Listeria monocytogenes*** . Disponível em:

<<http://www.vm.cfsan.fda.gov/~dms/listrik.html>> Acesso em: Jan. 2004.

FERRO FONTAN, C.; CHIRIFE, J.; BOQUET, R. Water activity in multicomponent non-electrolyte solutions. **J. of Food Technology**, v. 18, p. 553-559, 1981.

FISHBASE. Nomes comuns de Bonito. Disponível em:

<www.fishbase.org/ComNames/CommonNameSummary.cfm?autoctr=122874> Acesso em:15 Jun. 2001.

FITO, P.; PASTOR, R. Non-diffusional Mechanism Occurring during Vacuum Osmotic Dehydration. **Journal of Food Engineering**, v.21, p. 513-519, 1994.

FITO, P.; ANDRES, A.; CHIRALT, A.; PARDO, P. Coupling of hydrodynamic mechanism and deformation – relaxation phenomena during vacuum treatments in solid porous food – liquid systems. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 229-240, 1996.

FITO, P.; ANDRES, A.; PASTOR, R.; CHIRALT, A. **Vacuum Osmotic Dehydration of Fruit**. In: Minimal Processing of Food and Process Optimization. An interface, P. Singh and F.A.R. Oliveira (Ed), p. 107-121. CRCPress. Boca Ratón. 1994.

FITO, P. Modeling of vacuum osmotic dehydration of food. **Journal of Food Engineering**, v.22, p. 313-328, 1994.

FITO, P.; CHIRALT, A. **An Approach to the modeling of solid food-liquid operations: Application to osmotic dehydration.** In Food Engineering 2000 (P. Fito, E. Ortega and G. Barbosa - Canovas, eds. New York: Chapman & Hall) p. 231-252, 1997.

FITO, P.; CHIRALT, A.; BETORET, N.; GRAS, M.; CHÁFER, M.; MARTINÉS-MONZO, J.; ANDRÉS, A.; VIDAL, D. Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering application in functional fresh food development. **Journal of Food Engineering**, v.49, p.175-183, 2001.

FORTES, M.; OKOS, M. R. Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains. **Advances in Drying**, v.1, p.119-153, 1980.

FOSTER, W. W.; SIMPSON, T.H. Studies of smoking process for food. II. Role of smoke particles. **J.Sci Food Agric.** 12 Sept, 1961.

GAL, S. Recent advances in techniques for the determination of sorption isotherms. In: DUCKWORTH, R.B. (ed.). **Water relations of foods.** London: Applied Science Publishers, 1972.

GAL, S. The need for, and practical applications of, sorption data. In: **Physical properties of foods**, R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H.F. Th. Meffert, W.E.L. Spiess and G. Vos (Eds), 13-25, Applied Science Publishers, London and New York, 1983.

GAO, X.; OGAWA, H.; TASHIRO, Y.; ISSO, N. Rheological properties and structural changes in raw and cooked abalone meat. **Fisheries Science**, v. 67, n. 2, p.314-319, 2001.

GEROMEL, E. J.; FORSTER, R. J. Princípios fundamentais em tecnologia de pescados. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia e Coordenadoria da indústria e comércio, 1982.

GIBSON, D. M. **Preservation technology and Shelf life of fish and fish products.** In Shelf life evaluation of foods; C.M.D. Man and A.A. Jones., Eds.; Chapman and Hall, London, England 321p. 1992.

GISBERT, M. Influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión de agua axial y radial en el músculo “Longissimus dorsi”. **Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos**, Valencia, España, 2001.

GONÇALVES, A.; PRETINCE-HERNANDEZ, C. Defumação líquida de anchova (*Pomatomus saltatrix*): efeito do processamento nas propriedades químicas e microbiológicas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 4, 1998.

GORVATOV, V. M. Liquid smokes for use in cured meats. **Food Technology**, v. 25, n. 71, p. 71-77, 1971.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **J. Res. National Bureau Standards-A. Phys & Chem**, v. 81A, n. 1, p. 89-96, 1977.

GUARDA, M. A. Contribución al conocimiento del proceso de fabricación de productos de humedad intermedia a partir de truchas (*Salmo gairdneri*) cultivadas. PhD. Thesis. Universidad Politécnica de Valencia. España, 1989.

HAMM, R. Biochemistry of meat hydration. **Advances in Food Research**, v. 10, p. 356-463, 1960.

HANDPRINT. Parâmetros de cor. Disponível em: <www.handprint.com> Acesso em: 15 Jun. 2004.

HAWKES, J.; FLINK, J. M. Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.2, n. 4, p.265-284, 1978.

HEINITZ, M.; JOHNSON, J. The incidence of listeria spp., salmonella spp., and clostridium botulinum in smoked fish and shellfish. **Journal of Food Protection**, v. 61, n. 3, p. 318-323, 1998.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural Engineering**, v. 33 p.9-32, 1952.

HORNER, W. A. Preservation of fish by curing (drying, salting and smoking). In George M. Hall. **Fish Processing Technology**. New York: Blakie Academic & Professional.1992.

HUSS, H.; EMBAREK, B.; JEPPENSEN, V. Control of biological hazards in cold smoked salmon production. **Food control**, v. 6, n. 6, p. 335-340, 1995.

ICMSF. Micro-organisms in food 5. Characteristics of Microbial Pathogens. 1st edition, Chapman & Hall, New York,USA, 1996.

IGBEKA, J. C.; BLAISDELL, J. L. Moisture isotherms of a processed meat product-Bologna. **J. Fd. Technol**, v. 17, p.37-46, 1982.

IGLESIAS H. A.; CHIRIFE J. Isothermic heat of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I. Analysis of the differential heat curves. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v.9, p. 116-122, 1976a.

IGLESIAS H. A.; CHIRIFE J. B.E.T. Monolayer Values in Dehydrated Foods and Food Components. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 9, p. 107-113. 1976b.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz, Vol. 1, 2da edic., São Paulo, Brasil, 1976.

INSITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA. Banco de dados. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 Jul. 2001.

INSTITUTO DE PESCA DE SÃO PAULO. Estatística de Pesca. Disponível em: <www.pesca.sp.gov.br/estatistica.php>. Acesso em: Dezembro, 2001.

ISLAM, M. N.; FLINK, L. N. Dehydration of potato II. Osmotic concentration and its effect on air drying behavior. **Journal Food Technology**, v. 17, p. 387-403, 1982.

JAMES, M. Microbiología Moderna de los alimentos. 3ra edición. Editorial Acribia SA. Zaragoza, España, 1994.

JASON, A. C. A study of evaporation and diffusion processes in the drying of fish muscle. In fundamental Aspects of the Dehydration of Foodstuff, Aberdeen: **The Soc. Of Che. Ind.** p.103-135, 1958.

JEMMI, T.; KEUSH, A. Behavior of *Listeria monocytogenes* during processing and storage of experimentally contaminated hot-smoked trout. **International Journal of Food Microbiology**, v. 15, p. 339-346, 1992.

JOHNSTON, I. A. Muscle Development and Growth: Potential Implications for Flesh quality in Fish. **Aquaculture**, v. 177, p. 99 – 115, 1999.

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H.F.T.; SPIESS, W.E.L. e VOS, G. Physical properties of foods. Applied Science Publishers, London and New York, 1983.

KITIC, D.; JARDIM, D.; FAVETTO, G.; RESNIK, S.; CHIRIFE, J. Theoretical prediction of the water activity of saturated salt sodium's at various temperatures. **Journal of Food Science**, v. 51, n. 4, p. 1037-1041, 1986.

KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B. Heat and mass transfer coefficients in drying: Compilation of literature data. **Drying Technology**, v.20, n. 1, p. 1-18, 2002.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology**, v.22, n.3, p.263-272, 1968.

LABUZA, T. P.; BALL, L.N. **Moisture Sorption – Practical Aspects of isotherm measurement and use**. 2nd edit., Edit. American Association of Cereal Chemist, Inc. USA, 2000.

LEWICKI, P. P.; LENART, A. **Osmotic dehydration of fruit and vegetables**. Handbook of Industrial Drying. Edit. Arum S. Mujundar. 2nd edit. v. 1, cap 22, p. 691-713, 1995.

LEWICKI, P. P.; LUKASZUK, A. Effect of osmotic dewatering on rheological properties of apple subjected to convective drying. **Journal of Food Engineering**, v.45, n. 3, p. 119-126, 2000.

LENART, A.; FLINK, J. M. Osmotic concentration of potato II. Spatial distribution of the osmotic effect. **Journal Food Technology**, v. 19, p. 65-72, 1984.

LENART, A. Osmo-convective drying of fruits and vegetables - technology and application. **Drying Technology**, v. 14, p. 391-413, 1996.

LERECI, C. R. Osmotic dehydration of fruit: Influence of osmotic agents on Drying Behavior and product quality. **Journal of Food Science**, v.50, p.1217-1219, 1985.

LESSI, E. Tecnologia do pescado salgado. In: **Seminário sobre tecnologia de salga e defumado de pescado**, Campinas, p. 14-17, 1995.

LINRIC, 2004. Propriedades psicrométricas do ar. Disponível em:
<www.Linric.com/webpsysi.htm/> Acesso em: Junho 2004.

MAROUZÉ, C.; GIROX, F.; COLLIGNAN, A.; RIVIER, M. Equipment design for osmotic treatments. **Journal of Food Engineering**, v.49, p. 207-221, 2001.

MARTIN, A. Fisheries Processing. Biotechnological applications, s.I., 1994.

MEDENI, M.; FAHRETTIN, G. Sorption Isotherms and Drying Characteristics of Mulberry (*Morus alba*). **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 437-449, 1998.

MEDINA, V. **Estudo da difusão de cloreto de sódio no filé de Tilapia (*Oreochromis niloticus*) utilizando volumes limitados de salmoura**. Campinas, 1998. 180p.Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MEDINA, V. **Desidratação osmótica em soluções ternárias, secagem e transições térmicas de file de Tilapia (*Oreochromis niloticus*)**. Campinas, 2003. 211p.Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- MESSINA, M.; AHMAD, H.; MARCHELLO, J. The effect of liquid smoke on *Listeria monocytogenes*. **J. Food Protect.**, v. 51, p. 629-631, 1988.
- MORAIS, C.; ESPINOLA F. **Principio de defumação de pescado**. In Seminário sobre tecnologia de salga e defumação, Campinas, p. 168-177, 1995.
- MORZEL, M.; HEAPES, M. M.; REVILLE, W. J.; ARENDT E. K. Textural and Ultrastructural Changes During Processing And Storage Of Lightly Preserved Salmon (*Salmo salar*) Products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1691-1697, 2000.
- MUJICA-PAZ, H.; VALDEZ-FRAGOSO, A.; LOPEZ-MALO A.; PALOU, E.; WELTI-CHANES, J. Impregnation properties of some fruits at vacuum pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 307-314, 2003.
- OGAWA, M.; MAIA, E. L. Manual de pesca: Ciência e tecnologia do pescado, 1ra edic., Edit. Varela, São Paulo, Brasil, 1999.
- PACHECO, R.; ESCRICHE, I; SERRA, J. “Deshidratación osmótica a vacío por pulsos de sardina (*sardinops pilchardus*) corte H & G” en anales de investigación del master en Ciencia e Ingeniería de Alimentos, volumen III, Ed. Fito, P., Serra, J., Hernandez, E., Vidal, D. SPUPV ISBN: 84-7721-241-4, p. 647-664, 1993.
- PALOU, E.; LÓPEZ, A. Osmotic dehydration of papaya. Effect of syrup concentration. **Revista Española en Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v.33, n. 6, p. 621-630, 1993.
- PARDI, M. C.; SANTOS, J. F.; SOUZA, E. R.; PARDI, A. S. Ciência, higiene e tecnologia da carne. Goiânia, Ed. UFG, v. 2, 1994.
- PARK, K. J. Diffusional model with and without shrinkage during salted fish muscle drying. **Drying Technology**, v.16, n. 3-5, p. 889-905, 1998.
- PELEG, M. Characterization of the Stress Relaxation Curves of Solids Foods. **Journal of Food Science**, v. 44, n. 1, p.621-626,635, 1979.

PELEG, M. Linearization of Relaxation and Creep Curves of Solid Biological Materials. **Journal of Rheology**, v. 24, p. 451–63, 1980.

PELROY, G.; PETERSON, M.; PARANJPYE, R.; ALMOND, J.; EKLUND, M. Inhibition of *Listeria monocytogenes* in cold-process (Smoked) Salmon by sodium nitrite and packaging method. **Journal of Food Protection**, v.57, n. 2, p. 114-119, 1994.

PERRY, J. H.; GREEN, D. Chemical Engineer's Handbook, Mac Graw-Hill, 7th edit: New York, USA, 1997.

PETERSON, M.; GRETCHEN, P.; PARANJPYE, R.; POYSKY, F.; ALMOND, J.; EKLUND, M. Parameters for control of *Listeria monocytogenes* in smoked fishery products: sodium chloride and packaging method. **Journal of Food Protection**, v.56, n. 11, p.938-943, 1993.

PEZUTTI, A.; CRAPISTE, G. H. Sorptional equilibrium and drying characteristics of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 31, p. 113-123, 1997.

PIGOTT, G; TUCKER, B. Sea food effects of technology on nutrition, 1st edit, Edit Marcel Dekker, INC, New York, USA, 1990.

PINHEIRO, C. R. **Avaliação física, química e sensorial do pescado**. In: Seminário sobre Tecnologia de salga e defumação de pescado, Campinas, p. 149-158, 1995.

PINTO, L. A. A. **Cinética da secagem de filé de peixe: uso de um modelo difusivo com variações de volume**. São Carlos, 1996.154p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.

PINTO, L.; TOBINAGA, S. **Secagem de materiais fibrosos: músculos de peixes**. In: Encontro sobre escoamento em meios Porosos. Anais do XIX ENEMP. Campinas, SP 1991. v.2, p.568-579, 1991.

PITZER, K. S.; MAYORGA, G. Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 19, p. 2300-2308, 1973.

PITZER, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 2, p. 268-277, 1973.

POISKY, F.; PARANJPYE, R.; PETERSON, M.; PELROY, G.; GUTTMAN, A.; EKLUND M. Inactivation of *Listeria monocytogenes* on hot-smoked salmon by the interaction of heat and smoke or liquid smoke. **Journal of Food Protection**, v.60, n. 6, p.649-654, 1997.

POLIGNÉ, I.; COLLIGNAN, A. Quick marination of anchovies (*Engraulis encorasicolus*) using acetic and gluconic acids. Quality and stability of the end product. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 33, p. 202-209, 2000.

POLIGNÉ, I; COLLIGNAM, A.; TRYSTAM, G. Characterization of traditional processing of pork meat into baucaré. **Meat Science**, v.59, n. 4, p. 377-389, 2001.

PONTING, J. D. Osmotic dehydration of fruit. **Food Technology**, v.10, p.125-128, 1996.

PRANDL, O.; FISHER, A.; SCHIMIDHOFER, T.; JURGEN, S. Tecnología e higiene de la carne. 1ra edición, edit.Acribia, Zaragoza, España, 1994.

QIM-Eurofish. Índice de qualidade. Disponível em: <www.quim-eurofish.com/> Acesso em: Junho 2004.

RAHMAN, M. S.; LAMB, J. Osmotic dehydration of Pineapple. **Journal Food Science Technology**, v.27, n. 3, p. 150-152, 1990.

RAHMAN, M. S. Food Properties HandBook. CRC Press. 1st edit, New York, USA, 1995.

RAMACHANDRAN, A.; TERUSHIGE, M. Smoked salmon processing in Japan – a new approach. **Info Fish International**, v. 4, p. 12-47, 1994.

RAOULT – WACK, A., L.; RIOS, G.; SAUREL, R; GIROUX, F.; GUILBERT, S. Modeling of dewatering and impregnation soaking process .Osmotic Dehydration. **Food Research International**, v 27, p. 207-209, 1994.

RASTOGI, N. K.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Kinetics of osmotic dehydration under vacuum. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 29, p. 669-672, 1996.

REVISTA NACIONAL DA CARNE. Defumação de embutidos: processos e equipamentos. **Revista Nacional da Carne**, n. 225, nov. 1995.

REGENSTEIN, J.; REGENSTEIN, C. Introduction to fish Technology, 1st edit., editorial Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 1991.

RIBEIRO, S. C. A. Secagem e defumação líquida de filé de peixe matrinhã (*Brycon cephalus*) Campinas, 2000. 101p. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamics properties of foods in dehydration. In Engineering Properties of Food, ed. M.A. Rao, & S.S.H. Rizvi. Marcel Dekker, New York, 1986.

RODRIGUES, F.A. **Secagem e defumação de peixe de água doce**. Campinas, 1996. 98p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

ROSENTHAL, A. J. **Food Texture: Measurement and Perception**. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc., p. 99–147, 1999.

RYSER, E. T.; MARTH, E. H. Listeria, Listeriosis, and Food Safety, 2nd edit. Marcel Deckker, INC, New York, 1999.

SABLANI, S. S.; MYHARA, R. M.; MAHGOUB, Z. H.; AL-ATTABI, M. M. AL-MUGHEIRY. Water sorption isotherms of freeze dried fish sardines. **Drying Technology**, v. 19, n. 3 e 4, p. 673-680, 2001.

SANJINEZ-ARGANDOÑA, E.J.; NISHIYAMA, C.; HUBINGER, M.D. Qualidade Final de Melão Osmoticamente Desidratado em Soluções de Sacarose com Adição de Ácidos. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.37, n.17, p. 1803-1810, 2002.

SARAVACOS, G. D.; TSIOURVAS, D. A.; TSAMI, E. Effect of temperature on water adsorption isotherms of sultana raisins, **Journal of Food Science**, v. 51,n. 2, p. 381-387, 1986.

SCOTT, W. J. Water relations of food spoilage microorganisms. Ch in volVII of “Advances in Food Research” Academic Press, New York. 1957.

SEAFOOD. **Valor D**. disponível em:

<<http://seafood.ucdavis.edu/hacp/Compendium/Chapt03.htm#D-value> .> Acesso em: Out.2004.

SEBASTIAN, P.; BRUNEAU, D.; COLLIGNAM, A.; RIVIER, M. Drying and smoking of meat: heat and mass transfer modeling and experimental analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 70, p. 227-243, 2005.

SETOR PESQUEIRO. **Dados estatísticos**. Disponível em:

<<http://www.setorpesqueiro.com.br>> Acesso em: Set. 2002.

SCHINDLER, J. Fumaça líquida natural. **Revista Nacional da Carne**, n. 232, p. 36-42, jun,1996.

SCHINDLER, J. Processo de defumação com um toque diferente. **Revista Nacional da Carne**, n. 241, p. 60-68, 1997.

SHAW, B.; SHEWAN, J. Psychrophilic spoilage bacteria of fish. **J. Appl. Bacteriol.** v. 31, p. 89-96, 1996.

SHI, X.; FITO, P. Vacuum osmotic dehydration of fruit. **Drying Technology**, v.11, n. 6, p. 1429-1442, 1993.

SINGH, P. C.; SINGH, R. K. Application of GAB model for water sorption isotherms of food products. **Journal of Food Processing and Preservation**, v.20, p. 203-220, 1996.

SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. **Introduction to Food Engineering**. 3th edit, editorial Academic Press, USA 2003.

STATSOFT. **Statistica for windows**. Tulsa, USA, 1997.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, 2nd edit., USA, Freeman Press, 1996.

STRUMILLO, C.; KRUDA, T. **Drying: principles, applications and design**. Gordon and Beach. New York, 1986.

STUMBO, C. R. **Thermobacteriology in Food Processing**. Academic Press, 2nd edit., New York, 1973.

TARR, H. Microbiological deterioration of fish post mortem, its detection and control. **Bact. Revs.** v. 18, p. 1-15, 1988.

THURETTE, J.; MEMBRE, J.; CHING, H.; TAILLIEZ, R.; CATTEAU, M. Behavior of *Listeria* spp. In smoked fish products affected by liquid smoke, NaCl concentration, and temperature. **Journal of Food Protection**, v.61, n. 11, p. 1475-1479, 1998.

TORREGGIANI, D. Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. **Food Research International**, v.26, p. 59-68, 1993.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer Operations**, Mac Graw-Hill 3rd edit., New York, USA, 1980.

TROLLER, J. **Water activity and food quality**. In: Water and Food Quality. Edit. HARDMAN, T. M. Elsevier Appl. Sc. U.K. 370 p. 1989.

VELEZMORO, C. E. **Modelagem e predição de atividade de água em fluidos alimentícios**. Campinas, 1999. 132p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

VELTCHEV, Z. N.; MENKOV, N. D. Desorption isotherms of apples at several temperatures. **Drying Technology**, v. 18, n.4 e 5, p.1127-1137, 2000.

VIDAL, D. **Estudio de la maduración artificial y deshidratación de dátiles españoles**. Tesis Doctoral. E.T.S.I.A. Universidad Politécnica de Valencia, España, 1983.

WALDE, P. M. Osmotic dehydration of cod filet with skin in a stagnant brine. **Drying Technology**, v.20, n. 1, p. 157-173, 2002.

WOLF, W.; SPIESS, W.E.L.; JUNG, G. Sorption isotherms and water activity of food material. London: Elsevier Science, 1985.

YAMADA, E. A.; GALVÃO, M. T. **Defumação e Cozimento**. Boletim de Conexão Industrial do Centro de Tecnologia da Carne do ITAL- CTC Tecnocarnes, v.1, n. 4, 1991.

ZAITSEV, V.; KIZEVETTER, I.; LAGUNOV, L.; MAKAROVA, T.; MINDER, L.; PODSEVALOV, V. Fish curing and processing. MIR Publishers, Moscow, 1969.

APÊNDICE A: PROJETO E CONSTRUÇÃO DO EQUIPAMENTO- DESIDRATADOR OSMÓTICO A VÁCUO.

1 Descrição do equipamento:

O Desidratador Osmótico a Vácuo foi fabricado pela empresa Estrutura Indústria e Comércio Ltda. em Campinas, com as especificações, códigos e normas aplicáveis. Foram feitos testes dos materiais antes do início da fabricação (documentação de soldagem, inspeção, recebimento e identificação da matéria prima), durante a fabricação (exame visual e dimensional de peças e tampos, radiografias em soldas, verificação de acabamento interno, teste de estanqueidade da camisa) e depois da fabricação (teste de estanqueidade do corpo, verificação do acabamento externo).

O desenho que anexa-se a este apêndice, se apresenta o projeto do equipamento do desidratador Osmótico a Vácuo, o qual esta construída em aço inox. Sanitário A-240-304 e é composto basicamente de um cilindro vertical, com espessura de parede de 4,00mm com uma capacidade máxima de trabalho de 60 litros (podendo-se trabalhar com volumes de 22, 32, 42 e 60 litros de líquido osmótico). Encontra-se fechado na parte inferior com acesso pela parte superior por tampos de 3mm de espessura de parede, com termo-regulação própria através de um sistema de camisa, que conterà um fluido térmico.

2 Características Gerais:

Formato	: Cilíndrico Vertical
Dimensões Cilíndricas	: Diâmetro interno 426mm x altura cilíndrica 430mm
Volume Nominal	: 69 litros (incluindo corpo e fundo)
Tampo Superior	:Torisférico, ASME 10%, flangeado ao corpo e fixado por parafusos
Fundo	:Torisférico, ASME 10%, soldado ao corpo
Camisa de troca de calor	:Tipo jaqueta, presente no corpo cilíndrico e fundo do tanque

Isolamento térmico	: Presente no corpo e no fundo do tanque com fechamento do revestimento soldado, o fundo do revestimento terá formato cônico.
Numero de Bandejas Internas	: 24 (vinte e quatro) bandejas, dispostas em 03 (três) andares, sendo 08 (oito) bandejas por andar.
Dimensões das Bandejas	: Largura 70mm x comprimento 140mm x altura 20mm.
Suportes	: 04 (quatro) tipo pés tubulares.

3 Dados de Projeto:

Norma de Projeto	: ASME Sec. VIII, div. 1.
Pressão de Projeto	: Atmosférica / Vácuo Total.
Temperatura de Projeto	: 100°C
Eficiência de soldas	: Corpo: 0,7 Tampo e fundo: 1,0 (integral sem emendas)
Radiografias	: Não aplicável.

4 Bocais de entrada e saída do equipo.

Tal como se apresenta no desenho anexo ao relatório, do Conjunto Geral Desidratador Osmótico a Vácuo, observam-se os seguintes itens:

Item	Quant.	Diâmetro	Tipo	Cl. Pressão	Serviço
A	01	OD 3"	Macho SMS c/ Porca	--	Visor
B	01	OD 3"	Macho SMS c/ Porca	--	Iluminação
C	01	ØN 1"	Luva NPT	3000 #	Bomba de Vácuo
D	01	ØN 1/2"	Luva NPT	3000 #	Medidor de Fluxo
E	01	ØN 1 "	Luva NPT	3000 #	Retorno Bomba de Recirculação
F	01	ØN 3/4"	Luva NPT	3000 #	Entrada da Camisa
G	01	ØN 3/4"	Luva NPT	3000 #	Saída da Camisa
H	01	OD 1.1/2 "	Niple TC	--	Termômetro
J	01	OD 1.1/2"	Niple TC	--	Vacuômetro
K	01	ØN 1/2"	Luva NPT	3000 #	Válvula (opcional)
L	01	O.D.1.1/2	Niple TC		Bomba de Recirculação

5 Componentes inclusos no equipamento:

- 01 (uma) Luminária 110Volts para o bocal “B”;
- 01 (uma) Bomba de vácuo capacidade de 0 a 1000mbar, modelo para o Bocal “C”;
- 01 (um) Medidor de fluxo capacidade de 0 a 10m³/h para o Bocal “D”;
- 01 (uma) Bomba centrífuga sanitária, capacidade de 1 a 5m³/h, em inox 304, para o Bocal “E”;
- 01 (um) Banho termostático (TECNAL, modelo TE-184), para aquecimento e resfriamento da solução da camisa, com capacidade de 0 a 100°C, com bomba controlador de temperatura;
- 01 (um) Termômetro com selo diafragma TC 1.1/2”, escala de 0 a 100°C, em inox 304, para o Bocal “H”;
- 01 (um) Vacuômetro com selo diafragma TC 1.1/2”, escala de 0 a 500mbar, em inox 304, para o Bocal “J”;
- 01 (uma) Saída para Válvula (opcional), DN 1/2”, em inox 304, para o Bocal “K”.

6 Materiais de Construção:

Materiais	Características
Corpo, Tampo Superior e Fundo	ASTM-A240-304
Camisa	ASTM-A240-304
União corpo / tampo	Flanges: Inox-304, Junta de vedação: Silicone, Parafusos / Porcas: Inox 304.
Conexões	Inox 304
Suportes p/ Bandejas	Inox 304
Bandejas	ASTM A240-304
Pés	ASTM A312-304
Isolante térmico	La de rocha
Revestimento do isolamento	ASTM-A240-304, soldado.
Placa de Identificação	Inox-304

a. Acabamento:

- *Interno:* Acabamento sanitário, grana 220, sendo as soldas rasadas, decapadas e apassivadas.
- *Externo:* Polido grana 220, brilhante, sendo as soldas decapadas e apassivadas.

b. Inspeção e Testes:

Foram previstos no Plano de Inspeção os eventos de:

- Inspeção de matéria prima;
- Líquido penetrante nas soldas;
- Exame visual e dimensional final.

c. Controle:

O equipamento conta com um Painel de Controle tipo Controlador industrial ZAP-500 fornecido pela empresa HI Tecnologia Indústria e Comercio Ltda. O Painel de operação é composto por um conjunto teclado/display. O teclado possui 15 teclas sendo, 10 numéricas (de 0 a 9) com led's programáveis associados e 5 teclas associadas a funções de entrada de dados.

Tem-se programado as funções das teclas que possuem a seguinte funcionalidade:

Tecla 0	Programação dos parâmetros
Tecla 1	Tipo de produto
Tecla 2	Liga bomba de vácuo
Tecla 3	Liga bomba de circulação
Tecla 4	Liga banho termostático
Tecla 5	Monitor valor da pressão
Tecla 6	Monitor valor do fluxo
Tecla 7	Monitor o valor da temperatura
Tecla 8	Cala alarme sonoro
Tecla 9	Reconhece alarmes

O controle do equipamento através do Painel de Controle têm duas opções:

- Controle automático via PLC para o registro das variáveis: Temperatura e vazão da solução osmótica e pressão de vácuo no sistema no início do processo osmótico.
- Controle manual dos elementos eletromecânicos (ligar e desligar: bomba de recirculação, bomba de vácuo e banho termos tático).

No Painel de controle se têm especificados os limites dos parâmetros de trabalho, assim:

Variáveis	Limites dos Parâmetros
Pressão de Vácuo	0 a 290mbar
Tempo de Vácuo	0,1 a 480min
Temperatura de trabalho	0 a 90°C
Intervalo de Vazão	0,5 a 5m ³ /h
Intervalo de impressão	0,25 a 5min

APÊNDICE B: TRATAMENTO ESTATÍSTICO

- 1) Coeficiente de correlação (r). É uma medida da associação linear entre duas variáveis. Um coeficiente de correlação nulo significa apenas que uma relação linear não está presente. O coeficiente de correlação de qualquer par de variáveis aleatórias fica obrigatoriamente restrito ao intervalo $[-1, +1]$:

$$r(x, y) = \frac{1}{N-1} \sum \left[\frac{x_i - \bar{x}}{S_x} \right] \left[\frac{y_i - \bar{y}}{S_y} \right] \quad (\text{B.1})$$

Onde:

- (x_i, y_i) : valores das observações individuais para o elemento i ;
 (\bar{x}, \bar{y}) : médias amostrais;
 (S_x, S_y) : desvios padrão amostrais;
 N : número de elementos na amostra.

- 2) Coeficiente de determinação (R^2). É um parâmetro estatístico que relaciona a variância dos pontos experimentais em relação ao modelo proposto com a variância da própria população dos pontos experimentais. O coeficiente de determinação define-se:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{B.2})$$

Onde:

- $\hat{y}_i - \bar{y}$: representa o desvio da precisão feita pelo modelo para o ponto em questão, \hat{y}_i em relação a média global, \bar{y} ;
 $y_i - \bar{y}$: representa o desvio de uma resposta individual em relação a média de todas as respostas observadas;
 SQ_R : soma quadrática devida à regressão;
 SQ_T : Soma quadrática da variação total

Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas. O que significa que uma porcentagem da variação total em torno da média é explicada pela regressão.

- 3) Soma quadrática da regressão e resíduos. A soma quadrática residual SQ_r , representa a parte da variação das respostas em torno da média que o modelo não consegue reproduzir. Matematicamente pode-se escrever:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (\text{B.3})$$

O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a análise de variância.

- 4) Base de teste F. Consiste em verificar se existe relação entre as variáveis e a resposta. Quando não existe correlação entre a resposta e a variável (y e x) pode-se demonstrar que a razão entre as medias quadráticas MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F (hipótese nula):

$$MQ_R / MQ_r \cong F_{\alpha, p-1; n-p} \quad (\text{B.4})$$

A equação F.4 só vale para a hipótese nula, pode-se testa-la usando o valor efetivamente calculado para MQ_R/MQ_r , bastando para isso compará-lo com o valor tabelado de $F_{\alpha, p-1; n-p}$ no nível de confiança α desejado. Ao verificar que $MQ_R/MQ_r > F_{\text{tabelado}}$ se deve descartar a possibilidade de que a hipótese seja nula. Ter-se-á então a evidencia estatística suficiente para acreditar na existência de uma relação linear entre as variáveis y e x, e quanto maior o valor de MQ_R/MQ_r melhor.

- 5) Análise da variância para o ajuste do modelo.

Apresenta-se a seguinte tabela (B.1) para o análise da variância para o ajuste do modelo.

Tabela B.1 Análise de Variância

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº g.l.	Media quadrática	F calculado
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$	MQ_R / MQ_r
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$	
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$	MQ_{faj} / MQ_{ep}
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$	
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	----	-----
% de variação explicada: R^2	$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$	---	----	-----
Coefficiente de correlação	$r = R$	----	-----	-----
% máxima de variação explicável	$:\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$	----	----	-----
F tabelado	----	----	-----	$F_{\alpha, p-1; n-p}$
				$F_{\alpha, m-p; n-m}$

Nomenclatura:

α : nível de confiança;

n_i : número de repetições no nível i ;

m : número de níveis distintos da variável independente;

$n = \sum n_i$: número total de observações;

p : número de parâmetros do modelo.

APÊNDICE C: DADOS PARA O CALCULO DOS COEFICIENTES INDIVIDUAIS DE TRANSPORTE DURANTE A PRE-SECAGEM.

Produto:

Peso unitário:	$m_u = 0,045 \text{ kg}$
Numero total de files por bandeja:	$n = 6$
Superfície exterior total:	$A_t = 0,021 \text{ m}^2$
Umidade inicial:	$X_0 = 2,60 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{SS}$
Sólido seco:	$M_s^* = \left[1 - \frac{2,60}{1 + 2,60} \right] \cdot 6 \cdot 0,045 \text{ kg}_{SS} = 0,075 \text{ kg}_{SS}$
Superfície específica de secado:	$a / \rho_{SS} = 0,021 / 0,075 = 0,28 \text{ m}^2 / \text{kg}_{SS}$
Taxa de secagem constante:	$(-dx/dt)_{const} = 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{SS} \text{ min}$ ou $3,47 \cdot 10^{-5} \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{SS} \text{ s}$

Ar ambiente:

Temperatura de bulbo seco:	$t_{bs_0} = 25^\circ\text{C}$
Temperatura de bulbo úmido:	$t_{bu_0} = 20^\circ\text{C}$
Umidade relativa:	$\varphi_0 = 64,33\%$
Entalpia específica:	$i_0 = 60,50 \text{ kJ} / \text{kg}_{as}$
Umidade absoluta:	$x_0 = 0,0139 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{as}$

Condições do ar na Pre-secagem:

Temperatura de bulbo seco	$t_{bs_1} = 30^\circ\text{C}$
Temperatura de bulbo úmido	$t_{bu_1} = 21,4^\circ\text{C}$
Umidade relativa do ar	$\varphi_1 = 48,01\%$
Entalpia específica:	$i_1 = 65,66 \text{ kJ} / \text{kg}_{as}$
Umidade absoluta:	$x_1 = 0,0139 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{as}$
Calor latente de vaporização	$r_i = 2452 \text{ kJ} / \text{kg}_{H_2O}$ (a t_{bu_1})

Calculo dos coeficientes individuais de transporte de calor e massa

Dados:

Velocidade do ar na pre-secagem:	$v_{ar} = 0,50 \text{ m} / \text{s}$
Taxa de secagem constante:	$(-dx/dt) = 3,47 \cdot 10^{-5} \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{SS} \text{ s}$

Superfície de evaporação: $A = (0,05 \cdot 0,07) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 / \text{file}$.

Considerando que há 06 files por bandeja, então a área total de evaporação será:

$$A_T = 6 \cdot 3,5 \cdot 10^{-3} = 0,021 \text{ m}^2$$

Sólido seco inicial:

A umidade inicial dos filés depois da desidratação osmótica a vácuo:

$$X_0 = 2,60 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{SS}$$

A quantidade de massa seca seria: $M_s^* = \frac{\text{massa filé total}}{(1 + X_0)} = \frac{0,045 \cdot 6}{(1 + 2,60)} = 0,075$

Daqui obtém-se a densidade de carga específica (a / ρ_{SS}):

$$\frac{A_{total}}{M_{SS}^*} = \frac{a}{\rho_{SS}} = \frac{0,021 \text{ m}^2}{0,075 \text{ kg}_{SS}} = 0,28 \text{ m}^2 / \text{kg}_{SS}$$

Evolução das condições psicrométricas do ar na pré-secagem: os valores foram encontrados usando o programa de cálculos de valores psicrométricos para o ar úmido (LINRIC, 2004) a uma altura e pressão atmosférica de 680 m. e 945 mbar, respectivamente, (dados do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL -Campinas-SP) tal como se apresenta na fig.1.

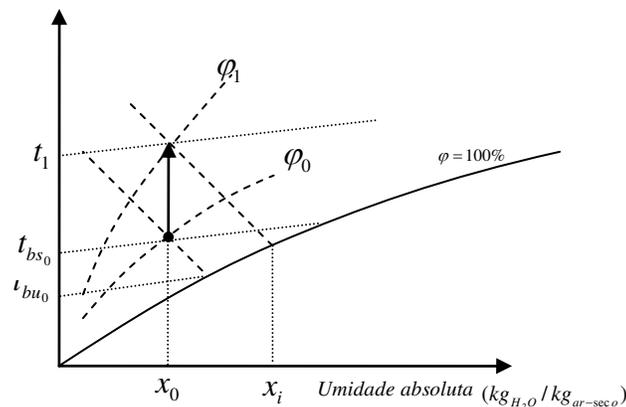


Figura1. Diagrama psicrométrico de Molliere da evolução do ar da pré-secagem

Na tabela 1, apresentam-se os valores psicrométricos do ar em condições de saturação adiabática:

Tabela 1. Valores psicrométricos do ar de pré-secagem.

<i>Pto</i>	t_{bs} ($^{\circ}C$)	t_{bu} ($^{\circ}C$)	% φ	i (kJ/kg)	x (kg_{H_2O}/kg_{as})
0	25	20	64,33	60,50	0,01392
1	30	21,42	40,01	65,66	0,01392
<i>i</i>	--	21,42	100,0	65,66	0,01744

O valor do calor latente de evaporação a $t_i = 21,42^{\circ}C$ em tabelas de vapor de água:

$$r_i = 2,452 \cdot 10^6 \text{ J} / \text{kg}_{H_2O}.$$

Umidade do ar depois de passar pelo produto

Supõe-se que o ar sai do secador praticamente com a mesma umidade da entrada, por ser o fluxo do equipamento muito alto em relação a uma pequena massa do produto.

O gradiente de concentração de umidade absoluta será:

$$\Delta x = (x_i - x_0) = (0,00352 \text{ kg}_{H_2O} / \text{kg}_{as})$$

O gradiente de temperatura:

$$\Delta t = (t_1 - t_i) = 8,67^{\circ}C$$

COEFICIENTES INDIVIDUAIS DE TRANSFERENCIA

A) Coeficiente individual de transferência de calor:

$$h_c = \frac{[(-dx/dt) \cdot r_i]}{\left[\left(\frac{a}{\rho_{ss}} \right) \cdot \Delta t \right]} = \frac{3,47 \cdot 10^{-5} \cdot 2,4256 \cdot 10^6}{0,3728 \cdot 8,67}$$

$$h_c = 26,04 [W / m^2 K]$$

B) Coeficiente individual de transferência de massa:

$$K_M = \frac{(-dx/dt)}{\left(\frac{a}{\rho_{ss}}\right) \cdot \Delta x} = \frac{3,47 \cdot 10^{-5}}{0,3728 \cdot 0,00352}$$

$$K_M = 0,026 \text{ kg}_{H_2O} / \text{sm}^2 \Delta x$$

APÊNDICE D: DETERMINAÇÃO DA PROTEÍNA

As proteínas são determinadas avaliando-se o nitrogênio total da amostra pelo método de Kjeldahl. O termo proteína bruta (ou total) envolve um grande grupo de substâncias com estruturas semelhantes, porém com funções fisiológicas diferentes. Baseado no fato de as proteínas terem porcentagem de nitrogênio quase constante, em torno de 16% , o que se faz é determinar o nitrogênio e por meio de um fator de conversão, que é calculado tomando-se como base o valor médio de 16% de teor de nitrogênio contido na maioria das substâncias, transformar o resultado em proteína bruta.

No método de Kjeldahl determina-se o nitrogênio contido na matéria orgânica incluindo o nitrogênio protéico propriamente dito e outros compostos nitrogenados não protéicos, tais como: aminas, amidas, lecitina, nitrilas, aminoácidos. Neste caso o resultado será dado como proteína bruta (ou total).

Há uma pequena inexatidão no uso do fator 6,25 nos produtos complexos, visto que os componentes de formulações têm fatores de 5,71 para soja, 5,70 para trigo, 5,95 para arroz, 6,38 para leite etc. Dependendo da proporção e uso do fator 6,25 poderá resultar um teor aumentado ou diminuído de proteína, entretanto, enquanto não houver acordo entre os pesquisadores o fator 6,25 continuara a ser usado para qualquer formula alimentar, que para o caso do Peixe Bonito (*Sarda sarda*) será de 6,25.

Princípio:

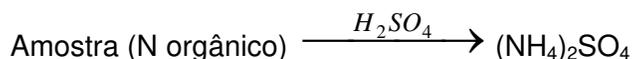
Proteínas e compostos nitrogenados decompostos na presença de H_2SO_4 concentrado a quente (sulfato de potássio aumenta o ponto de ebulição do ácido sulfúrico de 180 para 400°C) produzem sulfato de amônio.

O sulfato de amônio em presença de solução de hidróxido de sódio libera NH_3 que é recebido na solução de ácido bórico.

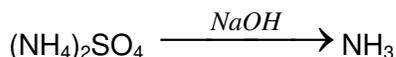
A amônia na solução de ácido bórico é titulada com solução de HCl com normalidade conhecida e assim determina-se o teor de nitrogênio na amostra.

Reações básicas

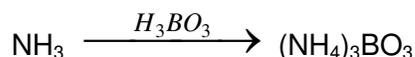
- Digestão com H_2SO_4 , K_2SO_4 e catalisador metálico:



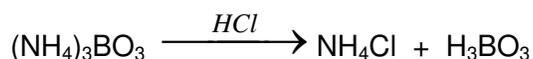
- Adição de NaOH concentrado e aquecimento para liberação de amônia:



- A amônia formada é recolhida na solução de ácido bórico:



- O borato de amônio formado é titulado com solução padrão de HCl:

**Reagentes:**

Acido sulfúrico p.a (densidade 1,84 T + 98%)

Solução de acido bórico 2% com indicador misto

Mistura catalisadora

Hidróxido de sódio 50%

Solução de acido clorídrico 0,02 ou 0,1 mol/L padronizada.

Preparo de reagentes:

1. Solução de NaOH 50%: Pesar 500g de NaOH e dissolver completamente para um litro de solução com água destilada livre de CO_2 . Filtrar em lã de vidro e estocar em frasco plástico.
2. Solução de Acido bórico 2%: Pesar 20g de H_3BO_3 e dissolver para aproximadamente 500 ml de água destilada, acrescentar o indicador misto e completar para um litro com água destilada.

3. Preparo do indicador misto:

- Solução de vermelho de metila 0,1% em etanol absoluto.
- Solução de verde de bromo cresol 0,1% em etanol absoluto.
- Adicionar por litro de H_3BO_3 2% , 5ml da solução de vermelho de metila e 25ml da solução verde de bromo cresol e então completar o volume.

4. Mistura catalisadora: Misturar 94 gramas de K_2SO_4 +5g de $CuSO_4$ + 1g de selênio (opcional), homogeneizar bem.

5. Preparo de Na_2CO_3 0,02 mol/L: Secar o carbonato de sódio aproximadamente a 200°C por 1 hora. Colocar em dessecador, resfriar e pesar exatamente 1,06g do carbonato e dissolver em água completando o volume para 100mL.

6. Preparo do indicador metilorange: Dissolver 0,2g de alaranjado de metila em água quente e deixar esfriar, filtrar se necessário e completar o volume para 100ml. Usar 0,1ml desse indicador por cada 10ml da solução a titular.

pH	Cor
3,1	Levemente vermelho
4,4	Laranja - amarelado

7. Preparo de HCl 0,1mol/L padronizado: Medir 8,5ml de HCl 37% . d= 1,19g/ml e completar o volume com água destilada livre de CO_2 . Padronizar o HCl 0,1mol/L com Na_2CO_3 0,1mol/L usando metilorange como indicador.

8. Preparo de Na_2CO_3 0,1mol/l: Secar o carbonato de sódio a 200°C por aproximadamente 1 hora. Colocar em dessecador e resfriar, pesar exatamente 5,3g de sal e dissolver em água e completar a 1000ml com água destilada.

Método:

1. Pesar quantitativamente em tubo de digestão

- Semi micro Kjeldahl aproximadamente 0,2g de amostra.
 - Macro Kjeldahl aproximadamente 1g de amostra.
2. Acrescentar mistura catalisadora mais acido sulfúrico.
 - Semi-micro Kjeldahl: 2g de catalisador + 5ml de H_2SO_4
 - Macro Kjeldahl: 10g de catalisador + 20ml de H_2SO_4
 3. Passar os tubos para o bloco digestor, aquecer inicialmente a 50 – 100°C e aumentar a temperatura de 50 em 50°C a cada 15 minutos ate atingir 350/ 400°C observando sempre o comportamento da amostra em função de sua composição.
- Observação: Usar tampa de condensação quando for usar macro digestão.
4. Digerir ate que o conteúdo dos tubos esteja transparente, de cor verde azulado e a partir dai aquecer mais 30 minutos.
 5. Deixar esfriar os tubos e adicionar com cuidado:
 - Semi-micro Kjeldahl aproximadamente 10ml de agua destilada por tubo.
 - Macro Kjeldahl aproximadamente 50 / 100ml de água destilada por tubo.
 6. Colocar o tubo já diluído no destilador, neutralizar com NaOH 50% (aparecimento de cor escura do oxido de cobre formado) Recolher o destilado em erlenmeyer com H_3BO_3 2% com indicador misto.
 - Semi micro Kjeldahl 10ml de acido bórico com indicador misto 15/20ml de NaOH 50% .
 - Macro Kjeldahl 20ml de acido bórico com indicador misto e aproximadamente 60ml de NaOH 50%.
 7. Recolher 100/50mL do destilado dependendo do teor de nitrogênio na amostra.
 8. Titular o destilado usando HCl 0,02 ou 0,1mol/L ate que o indicador vire da cor verde para lilás, o que da um pH ao redor de 4,5.

9. Calcular:

$$\% N = \frac{ml(HCl) \cdot M(HCl) \cdot 0,014 \cdot 100}{Peso da amostra}$$

$$\% Proteinas = \% N \cdot Fator de conversao$$

Observações:

- 1- Diferença máxima entre duplicatas 5mgN/100g ou 0,03 % de proteína.
- 2- Quando se trabalha com grama usa-se 0,014 e quando se trabalha com mgN/100g usa-se 14 (1ml de HCl titula 0,014g N).

APÊNDICE E: DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS

A Determinação de lipídeos é feita pela extração com solventes por evaporação ou destilação do solvente empregado.

Procedimento. Pesou-se 5g da amostra em um vidro de relógio e dessecou-se como descrito em “umidade”. Transfiriou-se a substância seca para cartucho de um aparelho extrator de Soxhlet, com auxílio de um pedaço de algodão desengordurado. Cubriu-se a amostra no cartucho com este pedaço de algodão. Extraia em aparelho de Soxhlet (cujo balão foi previamente aquecido por 1 hora em estufa a 105°C, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado), com éter etílico por 6 horas. Evaporaram-se os solventes e colocou-se o balão com o resíduo em estufa a 105°C. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se. Repitiu-se as operações de aquecimento (30 minutos na estufa) e resfriamento, até peso constante.

Cálculo

$$\text{Lipídios por cento p/p} = \frac{100 \cdot N}{P}$$

Onde:

N : N° de g de lipídios

P : N° de g da amostra

APÊNDICE F :_DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Para a determinação de umidade se empregou o procedimento usado pelo Instituto Adolfo Lutz.

A umidade corresponde à perda de peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. Além da água, outras substâncias são removidas. O aquecimento direto da amostra a 105°C foi empregado.

Procedimento. Pesou-se 5g da amostra em cápsula de porcelana, previamente aquecida em estufa a 105°C, por 1 hora resfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada. Aquecentou-se em estufa a 105°C por 3 horas. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente. Pesou-se. Repitiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante.

Cálculo Para o cálculo da porcentagem de umidade empregou-se a seguinte equação:

$$\text{Umidade por cento a } 105^{\circ}\text{C p/p} = \frac{100 \cdot N}{P}$$

Onde:

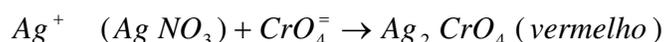
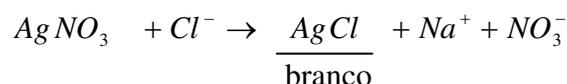
N : Perda de peso em g

P : N° de g da amostra

APÊNDICE G: DETERMINAÇÃO DE CLORETOS, EM CLORETO DE SÓDIO

O teor de cloreto de sódio pode ser determinado pelo método volumétrico. O método volumétrico é baseado no de Mohr, onde a solução neutra de cloreto é titulada com nitrato de prata, em presença de cromato de potássio como indicador. O cloreto é precipitado como sal de prata, ou seja, cloreto de prata, que é branco.

O ponto final é assinalado pela formação de cromato de prata, vermelho. O método baseia-se, pois, na precipitação fracionada: precipita, primeiro, o cloreto de prata, e depois o cromato de prata, de acordo com as seguintes reações:



Procedimento. Pesou-se 5g da amostra em uma cápsula de porcelana de 100 ml. Carbonizou-se em bico de Bunsen com chama baixa. Incinerou-se em mufla a 550°C. Esfriou-se. Agitou-se. Filtrou-se. Lavou-se a cápsula e o filtro com 50ml de água quente. Recebeu-se o filtrado e as águas de lavagem em uma cápsula de porcelana de 200 ml. Esfriou-se. Adicionou-se 2 gotas de uma solução de cromato de potássio a 10%, como indicador. Titulou-se com solução de nitrato de prata 0,1N, até o aparecimento de uma coloração amarelo-avermelhada.

Cálculo:

$$\text{Cloretos, em cloreto de sódio, por cento p/p} = \frac{V \cdot f \cdot 0,584}{P}$$

Onde:

V : n° de ml da solução de nitrato de prata 0,1N gasto na titulação

f : Fator da solução de nitrato de prata 0,1N

P : N° de g da amostra

APÊNDICE H: DETERMINAÇÃO DE RESÍDUO MINERAL FIXO (CINZAS)

Resíduo mineral fixo, resíduo por incineração, ou cinzas, é o nome dado ao resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura de 550 a 570°C. Representa quase toda a substância inorgânica presente na amostra, já que alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento.

Procedimento. Pesou-se 5g da amostra em cápsula de porcelana, previamente aquecida em mufla a 550°C, resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente e pesou-se. Secou-se em estufa, carbonizou-se a temperatura baixa e incinerou-se em mufla a 550°C. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente e pesou-se. Repitiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até peso constante.

Cálculo.

$$\text{Cinzas por cento p/p} = \frac{100 \cdot N}{P}$$

APÊNDICE I: DETERMINAÇÃO DAS BASES VOLÁTEIS TOTAIS (Instituto Adolfo Lutz, 1976): (NBVT)

O TMA é um composto típico da carne do pescado de água salgada. Logo após a morte do pescado o TMAO é convertido em TMA, tido como uma fonte do odor característico do peixe.

O pescado refrigerado pode ser deteriorado pela ação enzimática e bacteriana, resultando na produção de vários compostos nitrogenados, sendo os mais freqüentes a trimetilamina a dimetilamina, a amônia e ácidos voláteis. Seu teor é dado pela determinação das bases voláteis, que aumenta em função da deterioração do produto.

O limite legal, no Brasil, é de 30 miligramas de nitrogênio por 100 gramas de pescado.

Procedimento. Preparou-se a amostra do peixe, tirando as espinhas e vísceras. Mou-se a carne. Homogeneizou-se. Pesou-se de 10g da amostra, transfiriu-se para um balão de destilação de Kjeldahl, juntou-se 300ml de água, 2g de óxido de magnésio e umas gotas de silicone antiespumante. Ligou-se o balão ao conjunto de destilação. Mergulhou-se a extremidade afiliada do refrigerante em 15ml de ácido sulfúrico 0,1N, contido no frasco Erlenmeyer de 500ml. Adicionaram-se 3 gotas do indicador vermelho de metila, a 0,2% ml álcool. Aquecentou-se até ebulição e destilou-se por 25 minutos. Titulou-se o excesso de ácido sulfúrico 0,1N com solução de hidróxido de sódio 0,1N.

Cálculo

$$\text{Bases voláteis totais em g de nitrogênio por cento p/p} = \frac{V \cdot 0,0014 \cdot 100}{P}$$

Onde:

V : Diferença entre o nº de ml de ácido sulfúrico 0,1N adicionado e o nº de ml de solução de hidróxido de sódio 0,1N gasto na titulação

P : N° de g da amostra.

O resultado do calculo foi expresso em mg.

APÊNDICE J: MODELO DA FICHA PARA A AVALIAÇÃO SENSORIAL DE ACEITAÇÃO DO PRODUTO-UTILIZANDO ESCALA HEDONICA DE NOVE (09) PONTOS

Nome: _____ data: _____

Você está recebendo três amostras codificadas de **filé de peixe salgado, defumado e seco**. Utilize a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou de cada uma de elas.

- 9 gostei extremamente**
8 gostei muito
7 gostei moderadamente
6 gostei ligeiramente
5 nem gostei / nem desgostei
4 desgostei ligeiramente
3 desgostei moderadamente
2 desgostei muito
1 desgostei extremamente

N° da amostra	Valor

Comentários: _____

Se esse produto estivesse disponível no mercado, indique qual seria sua intenção de compra:

- 5 certamente compraria**
4 provavelmente compraria
3 talvez compraria / talvez não compraria
2 provavelmente não compraria
1 certamente não compraria

N° da amostra	Valor

Comentários: _____

APENDICE K: ANALISE SENSORIAL DE FILES DE BONITO SECOS SALGADOS PVOD E DEFUMADOS

Na tabela (1) apresenta-se a avaliação de 25 provadores do produto salgado PVOD, defumado com liquido e secado por ar quente em relação à aceitação global do produto.

Tabela (1) Avaliação de aceitação do produto

Provador	Tratamento			Total de provador
	415 (I)	732(II)	921(III)	
1	8	4	7	19
2	8	7	8	23
3	7	9	8	24
4	8	7	7	22
5	8	8	9	25
6	8	9	7	24
7	8	7	8	23
8	7	8	6	21
9	8	9	8	25
10	9	8	8	25
11	7	7	8	22
12	9	9	8	26
13	9	8	9	26
14	9	9	8	26
15	8	9	8	25
16	9	9	9	27
17	9	9	8	26
18	8	9	8	25
19	8	8	8	24
20	8	8	9	25
21	8	7	8	23
22	8	9	8	25
23	7	8	9	24
24	9	9	9	27
25	9	9	9	27
Total de tratamento	204	203	202	609
Media de tratamento	8,16	8,12	8,08	

Códigos dos tratamentos:

415: tratamento I

732: tratamento II

921: tratamento III

Escala Hedônica de 09 pontos:

9 *gostei extremamente*

8 *gostei muito*

7 *gostei moderadamente*

6 *gostei ligeiramente*

5 *nem gostei / nem desgostei*

4 *desgostei ligeiramente*

3 *desgostei moderadamente*

2 *desgostei muito*

1 *desgostei extremamente.*

Neste experimento:

T: numero de tratamento: 3

P: numero de provadores: 25

N: numero total de observadores = $pt = 25(3) = 75$

Na tabela 2, apresenta-se o análise de variância dos files de Bonito salgados PVOD, defumados e secos usando três blocos de temperatura de duas etapas cada uma para o tratamento térmico da secagem.

Tabela 2. Análise de variância para os tratamentos: ANOVA (O nível de erro de 5%)

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Provadores	30,587	24				
Tratamentos	0,080	2	0,0400	0,07045	0,93207	3,190721
Resíduo	27,253	48	0,5678			
Total	57,920	74				

$$\text{A media geral: } \bar{y} = \frac{G}{N} = \frac{\text{total geral}}{\text{numero total de observações}} = \frac{609}{75} = 8,12$$

O coeficiente de variação do experimento (CV):

$$CV = \frac{100 \cdot \sqrt{QM_{RESIDUO}}}{\bar{y}} = \frac{100 \cdot \sqrt{0,5678}}{8,12} = 9,27\%$$

A significância ($p > 0,05$) do valor estatística de F para tratamentos indica que pelo menos duas medias de tratamentos são iguais e que não diferem entre si ao nível de erro de 5%.

Aplicação do teste de Tukey as medias

A diferenca mínima significativa (dms) é definida por:

$$dms = q \cdot \sqrt{\frac{QM_{RESIDUO}}{r}}$$

Onde:

q: 3,424 (obtida da tabela de q ao nível de erro de 5%, numero de tratamentos = 3 e o numero de graus de liberdade do resíduo = 48).

r: 25 (numero de repetições de cada tratamento)

$$dms = 3,424 \cdot \sqrt{\frac{0,5678}{25}} = 0,516$$

Se o valor absoluto da diferença de duas médias é superior ao da dms, então é significativo ao nível de erro de 5%. Quando as duas medias diferem significativamente entre si, estas medias são acompanhadas de letras diferentes; caso contrario de letras iguais.

Colocando as médias e aplicando o procedimento apresentado, tem-se, na tabela 3 apresentam-se os valores das diferenças absolutas, e na tabela 4, os valores das medias e a relação entre elas:

Tabela 3. Diferença absoluta entre as medias

Combinações	Diferença absoluta
Tratamento I /II	0,04
Tratamento I/III	0,08
Tratamento II/III	0,04

Tabela 4. Valores das medias e grau de significância

Tratamento	Media
I	8,16a
II	8,12a
III	8,08a

APÊNDICE L : AVALIAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Esquema para o Bonito (*Sarda sarda*) - Índice de qualidade

Parâmetros de qualidade de frescura		Descrição	Pontuação do Índice de qualidade
Aparência	Pele	Pele brilhante, irisada.	0
		Perda de irisação	1
		Cor amarelada generalizada mais intensa na zona abdominal	2
	Textura	Em rigor	0
		Firme elástica recupera-se rapidamente à pressão do dedo	1
		Suave	2
Olhos	Pupilas	A pressão do dedo deixa marca	3
		Nítidas e pretas, brilho metálico	0
		Cinza escura	1
	Forma	Leitosa - opaca	2
		Convexa	0
		Plana	1
Guelras	Cor	Côncava	2
		Vermelho brilhante	0
		Vermelho - pálido	1
	Mucos	Pardo descolorado-marrom	2
		Transparente	0
		Leitoso - espesso	1
	Odor	Marrom e espesso	2
		Fresco – marinho	0
		Azedo - metálico	1
Agrião - fungoso		2	
Filés	Cor	Podre	3
		Avermelhado brilhante	0
		Avermelhado	1
		Avermelhado opaco	2
Sangue	Cor	Rosa opaco	3
		Vermelho	0
		Vermelho escuro	1
Marrom			2
Pontuação total do índice de qualidade			0 - 21

(elaborado por David Vivanco Pezantes processo Fapesp N° 01/07956-5)

APÊNDICE M: TABELAS DE EFEITOS DA DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA A VÁCUO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA).

Tabela 1. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o conteúdo final de umidade (Y%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	p
<i>Efeitos principais</i>				
TEMPO (L)	-1,618	0,058	-27,923	0,001
TEMPO (Q)	0,444	0,061	7,233	0,019
TEMPERATURA(L)	0,019	0,058	0,331	0,772
TEMPERATURA(Q)	-0,378	0,061	-6,154	0,025
CONCENTRAÇÃO(L)	-4,854	0,058	-83,798	0,000
CONCENTRAÇÃO(Q)	-0,361	0,061	-5,869	0,028
PRESSÃO (L)	0,084	0,058	1,453	0,283
PRESSÃO (Q)	0,237	0,061	3,855	0,061
<i>Efeitos das iterações</i>				
TempoxTemperat.	-0,231	0,071	-3,260	0,083
TempoxConc.	-0,809	0,071	-11,400	0,008
TempoxPressão	0,041	0,071	0,581	0,620
Temperat.xConc.	-0,416	0,071	-5,867	0,028
Temperat.xPressão	0,774	0,071	10,906	0,008
Conc.xPressão	0,791	0,071	11,153	0,008

Tabela 2. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o conteúdo final de umidade (Y%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado(p<0,05)}	F _{calculado} /F _{tabelado}		R ²
						Regressão	Falta de ajuste	
Regressão	169,19	9	18,80	39,41	2,49	15,82	1,37	0,954
Resíduos	8,11	17	0,48					
Falta de ajuste	8,07	15	0,54	27,00	19,43			
Erro puro	0,04	2	0,02					
Total	177,30	26						

SQ: soma quadrática **GL:** grau de liberdade **MQ:** média quadrática

Tabela 3. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a perda de água (WL%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	p
Efeitos principais				
TEMPO (L)	-1,676	0,129	-13,032	0,006
TEMPO (Q)	0,826	0,136	6,057	0,026
TEMPERAT(L)	-0,755	0,129	-5,868	0,028
TEMPERAT(Q)	0,483	0,136	3,543	0,071
CONCENTR(L)	-7,802	0,129	-60,670	0,000
CONCENTR(Q)	0,464	0,136	3,403	0,077
PRESSAO (L)	-0,984	0,129	-7,653	0,017
PRESSAO (Q)	0,194	0,136	1,426	0,290
Efeitos das iterações				
TempoxTemperat.	-1,636	0,158	-10,384	0,009
Temperat.xConc.	-2,129	0,158	-13,518	0,005
TempoxPressão	0,150	0,158	0,955	0,440
Temperat.xConc.	-0,620	0,158	-3,937	0,059
Temperat.xPressão	0,256	0,158	1,625	0,246
Conc.xPressão	0,946	0,158	6,004	0,027

Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a perda de água (WL%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado(p<0,05)}	F _{calculado} /F _{tabelado}		R ²
						Regressão	Falta de ajuste	
Regressão	426,13	8	53,27	28,31	2,51	11,27	1,09	0,926
Resíduos	33,87	18	1,88					
Falta de ajuste	33,67	16	2,10	21,21	19,43			
Erro puro	0,20	2	0,10					
Total	460,00	26						

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

Tabela 5. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para os sólidos ganhos (SG%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	p
Efeitos principais				
TEMPO (L)	2,297	0,065	35,594	0,001
TEMPO (Q)	-0,648	0,068	-9,462	0,011
TEMPERAT(L)	0,720	0,065	11,156	0,008
TEMPERAT(Q)	0,143	0,068	2,090	0,172
CONCENTR(L)	2,262	0,065	35,052	0,001
CONCENTR(Q)	-0,340	0,068	-4,969	0,038
PRESSAO (L)	-0,185	0,065	-2,867	0,103
PRESSAO (Q)	-0,130	0,068	-1,894	0,199
Efeitos das iterações				
TempoxTemperat.	0,609	0,079	7,708	0,016
TempoxConc.	0,332	0,079	4,203	0,050
TempoxPressão	-0,489	0,079	-6,180	0,025
Temperat.xConc.	0,228	0,079	2,888	0,102
Temperat.xPressão	-0,154	0,079	-1,948	0,191
Conc.xPressão	-0,166	0,079	-2,100	0,171

Tabela 6. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para os sólidos ganhos (SG%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado(p<0,05)}	F _{calculado} /F _{tabelado}		R ²
						Regressão	Falta de ajuste	
Regressão	71,37	8	8,92	46,97	2,51	18,72	0,43	0,954
Resíduos	3,42	18	0,19					
Falta de ajuste	3,37	16	0,21	8,42	19,43			
Erro puro	0,05	2	0,02					
Total	74,79	26						

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

Tabela 7. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	p
<i>Efeitos principais</i>				
TEMPO (L)	2,266	0,076	29,811	0,001
TEMPO (Q)	-0,610	0,081	-7,569	0,017
TEMPERAT(L)	0,670	0,076	8,813	0,013
TEMPERAT(Q)	0,200	0,081	2,475	0,132
CONCENTR(L)	2,420	0,076	31,832	0,001
CONCENTR(Q)	-0,279	0,081	-3,459	0,074
PRESSAO (L)	-0,103	0,076	-1,358	0,307
PRESSAO (Q)	-0,116	0,081	-1,444	0,286
<i>Efeitos das iterações</i>				
TempoxTemperat.	0,454	0,093	4,872	0,040
TempoxConc.	0,384	0,093	4,129	0,050
TempoxPressão	-0,446	0,093	-4,792	0,041
Temperat.xConc.	0,170	0,093	1,830	0,209
Temperat.xPressão	-0,064	0,093	-0,683	0,565
Conc.xPressão	-0,004	0,093	-0,042	0,971

Tabela 8. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para o conteúdo de cloreto de sódio (NaCl%) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado(p<0,05)}	F _{calculado} /F _{tabelado}		R ²
						Regressão	Falta de ajuste	
Regressão	73,02	7	10,43	62,94	2,54	24,78	0,27	0,959
Resíduos	3,15	19	0,17					
Falta de ajuste	3,08	17	0,18	5,23	19,43			
Erro puro	0,07	2	0,03					
Total	76,17	26						

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

Tabela 9. Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística (p), para cada fator no modelo codificado para a atividade de água (a_w) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	p
Efeitos principais				
TEMPO (L)	-0,020	0,001	-21,213	0,002
TEMPO (Q)	0,004	0,001	4,458	0,047
TEMPERAT(L)	-0,006	0,001	-6,364	0,024
TEMPERAT(Q)	-0,001	0,001	-1,292	0,326
CONCENTR(L)	-0,029	0,001	-30,229	0,001
CONCENTR(Q)	0,000	0,001	0,208	0,854
PRESSAO (L)	0,000	0,001	0,354	0,757
PRESSAO (Q)	0,000	0,001	0,208	0,854
Efeitos das iterações				
TempoxTemperat.	-0,004	0,001	-3,681	0,067
TempoxConc.	-0,008	0,001	-6,495	0,023
TempoxPressão	0,002	0,001	1,516	0,269
Temperat.xConc.	-0,002	0,001	-1,516	0,269
Temperat.xPressão	-0,001	0,001	-0,866	0,478
Conc.xPressão	0,002	0,001	1,516	0,269

Tabela 10. Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a atividade de água (a_w) na desidratação osmótica a vácuo de filés de bonito em solução de NaCl.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado(p<0,05)}	F _{calculado} /F _{tabelado}		R ²
						Regressão	Falta de ajuste	
Regressão	0,0079	6	0,00132	123,50	2,6	47,50	0,11	0,974
Resíduos	0,0002	20	0,00001					
Falta de ajuste	0,0002	18	0,00001	2,20	19,44			
Erro puro	0,0000	2	0,00001					
Total	0,0081	26						

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

APÊNDICE N: CALCULOS DOS PARAMETROS ADIMENSIONAIS DE TRANSFERENCIA DE CALOR E MASSA NA TAXA DE SECAGEM CONSTANTE

As propriedades físicas do ar da pre-secagem tomaram-se a temperatura da interfase ($t_i = 21,42 \text{ } ^\circ\text{C}$), dados que são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Propriedades termo físicas do ar (TREYBAL, 1980).

$t(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$	$c_p(\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K})$	$k(\text{W}/\text{m}\cdot\text{K})$	$\mu(\cdot 10^{-6} \text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2)$
20	1,164	1,012	0,0251	18,240
21,42	1,159	1,012	0,0252	18,303
30	1,127	1,013	0,0258	18,682

1. Calculo do numero de Schmidt (Sc):

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = \frac{18,303 \cdot 10^{-6}}{1,159 \cdot 2,508 \cdot 10^{-5}}$$

$$Sc = 0,630$$

A difusividade do vapor de água em ar (D_{AB}) durante a pre-secagem foi calculada segundo a equação (TREYBAL, 1980):

$$D_{AB} = \frac{10^{-4} (1,084 - 0,249 \sqrt{1/M_A + 1/M_B}) \cdot T^{3/2} \sqrt{1/M_A + 1/M_B}}{P_i (r_{AB})^2 f(KT/\varepsilon_{AB})}$$

Onde:

T : temperatura absoluta: $T = t_i + 273 = 294,42 \text{ K}$

M_A, M_B : pesos moleculares de A e B: $M_A = 18,0$; $M_B = 29,0 \text{ kg/kg - mol}$

P_i = pressão absoluta : $P_i = 945 \text{ mbar} = 94,5 \text{ kN/m}^2$

r_{AB} = separação molecular na colisão : $r_{AB} = (r_A + r_B)/2 = \frac{0,2641 + 0,3711}{2} = 0,3176$

Função de colisão : $f\left(\frac{KT}{\varepsilon}\right) = 0,64$ (valor encontrado na gráfica da função de colisão para difusão, TREYBAL, 1980).

Substituindo esses valores na equação da D_{AB} , obtem-se o valor corresponde da difusividade do vapor de água em ar:

$$D_{AB} = 2,508 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Valor concordante aos valores publicados, tais como de $2,60 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 / \text{s}$ para uma temperatura absoluta de 298,2 K e a pressão atmosférica normal de 760mmHg (TREYBAL, 1980).

2. Cálculo do número de Reynolds (Re):

Dados experimentais: velocidade do ar de pre-secagem: 0,5 m/s; comprimento característico da lamina de file de peixe (paralelo ao fluxo do ar): $L_c = 0,07\text{m}$;

$$\text{Re} = \frac{\rho v l_c}{\mu} = \frac{1,159 \cdot 0,50 \cdot 0,07}{18,303 \cdot 10^{-6}}$$

$$\text{Re} = 2216,3 \cong 0,20 \cdot 10^4$$

3. Cálculo do número de Stanton (St):

$$\text{St} = \frac{h_c}{v \rho c_p} = \frac{26,04/1000}{0,5 \cdot 1,159 \cdot 1,012}$$

$$\text{St} = 0,044$$

4. Cálculo do número de Prandtl (Pr):

$$\text{Pr} = \frac{c_p \cdot \mu}{k} = \frac{1,012 \cdot 18,303 \cdot 10^{-6}}{0,0252}$$

$$\text{Pr} = 0,735$$

5. Cálculo do fator de transferência de calor (j_H):

$$j_H = \text{St} \cdot \text{Pr}^{2/3} = 0,0444 \cdot (0,7350)^{2/3}$$

$$j_H = 0,0362$$

6. Cálculo do fator de transferência de massa (j_M):

$$j_M = (K_M / v \rho) \cdot \text{Sc}^{2/3} = \left(\frac{0,026}{0,5 \cdot 1,159} \right) \cdot (0,630)^{2/3}$$

$$j_M = 0,0330$$

APÊNDICE O: TABELAS DA VARIAÇÃO DA UMIDADE DURANTE A SECAGEM E DOS VALORES DA UMIDADE DE EQUILÍBRIO.

Tabela 1. Variação da umidade média em função do tempo de secagem

Tempo de secagem (min)	Variação do conteúdo de Umidade ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{ss}}$)		
	Bloco I	Bloco II	Bloco III
0	2,269	2,239	2,236
10	2,249	2,213	2,149
20	2,182	2,177	2,078
30	2,134	2,134	2,020
40	2,094	2,102	1,970
50	2,055	2,066	1,928
60	2,024	2,033	1,893
75	1,981	1,991	1,841
90	1,950	1,952	1,799
105	1,926	1,919	1,757
120	1,899	1,889	1,719
150	1,842	1,818	1,628
180	1,796	1,749	1,532
210	1,753	1,688	1,447
240	1,696	1,633	1,370
300	1,640	1,528	****
360	1,570	1,439	****
420	1,504	1,338	****
480	1,444	****	****
540	1,390	****	****
600	1,342	****	****

Tabela 2. Valores das umidades de equilíbrio para as etapas de secado

Blocos de secagem	Etapas de secagem		Valores de X equilíbrio	
	1º etapa	2º etapa	X_{e1}	X_{e2}
I	40	60	0,095	0,090
II	50	70	0,095	0,090
III	60	80	0,090	0,085

APÊNDICE P: VALORES DE F POR CALCULO DE INTEGRAÇÃO NUMERICA PARA O TRATAMENTO TERMICO DE PASTEURIZAÇÃO DOS BLOCOS I, II e III DURANTE A SECAGEM DE FILES DE BONITO SALGADOS PVOD E DEFUMADOS.

Tabela 1. Valores de F calculado e letalidade do processo térmico da pasteurização durante a secagem de filés de bonito (*Sarda sarda*): BLOCO I.

Tempo do processo (min)	Temperatura dos termopares(°C)		Temperatura media dos termopares	Temperatura do ar de secagem(°C)	Temperatura media de intervalo	Valor F(min) calculado	Letalidade do Processo Termico
	T1	T2					
0	23,1	23,3	23,2	40			0
5	24	24,4	24,2	40	23,70	2,88E-05	0,00001
10	25	24,4	24,7	40	24,45	3,62E-05	0,00001
15	24,9	25,6	25,3	40	24,98	4,26E-05	0,00001
20	25,2	26,1	25,7	40	25,45	4,92E-05	0,00001
25	25,7	26,6	26,2	40	25,90	5,65E-05	0,00001
30	26,3	27,2	26,8	40	26,45	6,69E-05	0,00001
35	26,7	27,6	27,2	40	26,95	7,80E-05	0,00002
40	27,1	28,1	27,6	40	27,38	8,89E-05	0,00002
45	27,5	28,5	28,0	40	27,80	1,01E-04	0,00002
50	27,8	28,8	28,3	40	28,15	1,13E-04	0,00002
55	28,1	29,2	28,7	40	28,48	1,25E-04	0,00002
60	28,4	29,5	29,0	40	28,80	1,38E-04	0,00003
65	28,8	29,9	29,4	40	29,15	1,53E-04	0,00003
70	29,1	30,2	29,7	40	29,50	1,71E-04	0,00003
75	29,4	30,5	30,0	40	29,80	1,87E-04	0,00004
80	29,9	30,8	30,4	40	30,15	2,08E-04	0,00004
85	30,4	31,1	30,8	40	30,55	2,36E-04	0,00005
90	30,9	31,5	31,2	40	30,98	2,69E-04	0,00005
95	31,4	31,8	31,6	40	31,40	3,06E-04	0,00006
100	31,9	32,2	32,1	40	31,83	3,49E-04	0,00007
105	32,3	32,6	32,5	40	32,25	3,97E-04	0,00008
110	32,7	32,9	32,8	40	32,63	4,46E-04	0,00009
115	32,9	33,2	33,1	40	32,93	4,89E-04	0,00010
120	33,2	33,4	33,3	40	33,18	5,28E-04	0,00011
125	34,7	36	35,4	54	34,33	7,51E-04	0,00015
130	37,4	39,1	38,3	57	36,80	1,61E-03	0,00032
135	40,5	42,4	41,5	59	39,85	4,10E-03	0,00082
140	42,5	44,1	43,3	59	42,38	8,89E-03	0,00178
145	44,1	45,4	44,8	59	44,03	1,48E-02	0,00295
150	45,1	46,3	45,7	60	45,23	2,13E-02	0,00427
155	45,4	46,7	46,1	60	45,88	2,60E-02	0,00521
160	46,1	47,3	46,7	60	46,38	3,04E-02	0,00607
165	46,9	48,1	47,5	60	47,10	3,79E-02	0,00759
170	47,6	48,6	48,1	60	47,80	4,70E-02	0,00940
175	48	49,1	48,6	59	48,33	5,52E-02	0,01105
180	48,4	49,4	48,9	59	48,73	6,25E-02	0,01249
185	48,7	49,9	49,3	60	49,10	7,01E-02	0,01402
190	49	50,3	49,7	60	49,48	7,86E-02	0,01573
195	49,3	50,3	49,8	59	49,73	8,49E-02	0,01698
200	49,4	50,4	49,9	59	49,85	8,82E-02	0,01765
205	49,6	50,6	50,1	59	50,00	9,24E-02	0,01848
210	49,7	50,7	50,2	60	50,15	9,67E-02	0,01935
215	49,9	51,1	50,5	60	50,35	1,03E-01	0,02057
220	50	51,2	50,6	60	50,55	1,09E-01	0,02188
225	50,2	51,1	50,7	60	50,63	1,12E-01	0,02239
230	50,3	51,1	50,7	59	50,68	1,14E-01	0,02273
235	50,4	51,3	50,9	59	50,78	1,17E-01	0,02344
240	50,5	51,7	51,1	60	50,98	1,25E-01	0,02493
245	50,7	51,9	51,3	60	51,20	1,34E-01	0,02671
250	50,7	51,9	51,3	60	51,30	1,38E-01	0,02754
255	50,7	51,7	51,2	60	51,25	1,36E-01	0,02712
260	50,9	52,1	51,5	60	51,35	1,40E-01	0,02797
265	51	52,2	51,6	60	51,55	1,49E-01	0,02974
270	51,2	51,9	51,6	60	51,58	1,50E-01	0,02997
275	51,1	51,7	51,4	60	51,48	1,45E-01	0,02906
280	51,1	51,7	51,4	60	51,40	1,42E-01	0,02840
285	51,1	51,7	51,4	59	51,40	1,42E-01	0,02840
290	51,2	51,8	51,5	59	51,45	1,44E-01	0,02884
295	51,3	52,1	51,7	60	51,60	1,51E-01	0,03020
300	51,3	52,3	51,8	60	51,75	1,58E-01	0,03162

Continuação dos dados da tabela 1.

Tempo do processo (min)	Temperatura dos termopares(°C)		Temperatura media dos termopares	Temperatura do ar de secagem(°C)	Temperatura media de intervalo	Valor F(min) calculado	Letalidade do Processo Termico
	T1	T2					
305	51,3	52,1	51,7	60	51,75	1,58E-01	0,03162
310	51,3	51,7	51,5	59	51,60	1,51E-01	0,03020
315	51,3	51,9	51,6	60	51,55	1,49E-01	0,02974
320	51,4	52,3	51,9	60	51,73	1,57E-01	0,03138
325	51,6	52,3	52,0	60	51,90	1,66E-01	0,03311
330	51,5	52,2	51,9	59	51,90	1,66E-01	0,03311
335	51,4	51,8	51,6	59	51,73	1,57E-01	0,03138
340	51,4	52,1	51,8	60	51,68	1,55E-01	0,03090
345	51,6	52,4	52,0	60	51,88	1,64E-01	0,03286
350	51,6	52,1	51,9	60	51,93	1,67E-01	0,03337
355	51,4	51,9	51,7	59	51,75	1,58E-01	0,03162
360	51,4	51,9	51,7	59	51,65	1,53E-01	0,03067
365	51,4	52,4	51,9	60	51,78	1,59E-01	0,03187
370	51,6	52,4	52,0	60	51,95	1,68E-01	0,03363
375	51,6	52,3	52,0	60	51,98	1,69E-01	0,03388
380	51,4	51,9	51,7	59	51,80	1,61E-01	0,03211
385	51,5	51,9	51,7	59	51,68	1,55E-01	0,03090
390	51,4	51,8	51,6	59	51,65	1,53E-01	0,03067
395	51,5	52,3	51,9	60	51,75	1,58E-01	0,03162
400	51,7	52,6	52,2	60	52,03	1,72E-01	0,03441
405	51,7	52,4	52,1	60	52,10	1,76E-01	0,03521
410	51,7	52,1	51,9	60	51,98	1,69E-01	0,03388
415	51,6	51,9	51,8	59	51,83	1,62E-01	0,03236
420	51,6	52	51,8	59	51,78	1,59E-01	0,03187
425	51,7	52,2	52,0	60	51,88	1,64E-01	0,03286
430	51,8	52,7	52,3	60	52,10	1,76E-01	0,03521
435	51,7	52,6	52,2	60	52,20	1,82E-01	0,03631
440	51,6	52	51,8	59	51,98	1,69E-01	0,03388
445	51,5	51,8	51,7	59	51,73	1,57E-01	0,03138
450	51,6	52,1	51,9	60	51,75	1,58E-01	0,03162
455	51,7	52,7	52,2	60	52,03	1,72E-01	0,03441
460	51,8	52,5	52,2	60	52,18	1,80E-01	0,03603
465	51,8	52,4	52,1	60	52,13	1,77E-01	0,03548
470	51,7	52,1	51,9	60	52,00	1,71E-01	0,03415
475	51,6	52,9	52,3	60	52,08	1,75E-01	0,03494
480	51,6	52,5	52,1	60	52,15	1,79E-01	0,03575
485	51,8	52,2	52,0	60	52,03	1,72E-01	0,03441
490	51,7	52,6	52,2	60	52,08	1,75E-01	0,03494
495	51,6	52,1	51,9	60	52,00	1,71E-01	0,03415
500	51,6	52,1	51,9	60	51,85	1,63E-01	0,03261
505	51,6	52,1	51,9	60	51,85	1,63E-01	0,03261
510	51,5	52,7	52,1	60	51,98	1,69E-01	0,03388
515	51,5	52,7	52,1	60	52,10	1,76E-01	0,03521
520	51,7	52	51,9	60	51,98	1,69E-01	0,03388
525	51,7	52	51,9	60	51,85	1,63E-01	0,03261
530	51,5	51,8	51,7	60	51,75	1,58E-01	0,03162
535	51,5	51,8	51,7	60	51,65	1,53E-01	0,03067
540	51,3	51,9	51,6	60	51,63	1,52E-01	0,03043
545	51,3	51,9	51,6	60	51,60	1,51E-01	0,03020
550	51,4	52,5	52,0	60	51,78	1,59E-01	0,03187
555	51,4	52,5	52,0	60	51,95	1,68E-01	0,03363
560	51,4	52,1	51,8	60	51,85	1,63E-01	0,03261
565	51,4	52,1	51,8	60	51,75	1,58E-01	0,03162
570	51,2	51,7	51,5	60	51,60	1,51E-01	0,03020
575	51,2	51,7	51,5	60	51,45	1,44E-01	0,02884
580	51,4	52,6	52,0	60	51,73	1,57E-01	0,03138
585	51,4	52,6	52,0	60	52,00	1,71E-01	0,03415
590	51,4	51,9	51,7	60	51,83	1,62E-01	0,03236
595	51,4	52	51,7	60	51,68	1,55E-01	0,03090
600	51,4	51,9	51,7	60	51,68	1,55E-01	0,03090
605	49,5	48	48,8	55	50,2	9,824E-02	0,01965
610	47	47,5	47,3	50	48	5,000E-02	0,01000
615	45	46	45,5	40	46,38	3,036E-02	0,00607
TOTAL:						13,21	

Tabela 2. Valores de F calculado e letalidade do processo térmico da pasteurização durante a secagem de filés de bonito (*Sarda sarda*): BLOCO II.

Tempo do processo (min)	Temperatura dos termopares(°C)		Temperatura media dos termopares	Temperatura do ar de secagem(°C)	Temperatura media de intervalo	Valor F (min) calculado	Letalidade do Processo Termico
	T1	T2					
0	24,2	21,8	23,0	50			0
5	26,4	24	25,2	50	24,10	3,79E-06	0,00370
10	28,1	25,6	26,9	50	26,03	6,85E-06	0,00489
15	29,8	26,7	28,3	50	27,55	1,09E-05	0,00609
20	30,9	27,7	29,3	50	28,78	1,59E-05	0,00726
25	32,1	29,1	30,6	50	29,95	2,29E-05	0,00860
30	33	30,3	31,7	50	31,13	3,28E-05	0,01018
35	34	31,8	32,9	50	32,28	4,67E-05	0,01201
40	34,8	32,9	33,9	50	33,38	6,54E-05	0,01407
45	35,8	34,1	35,0	50	34,40	8,96E-05	0,01631
50	36,7	35	35,9	50	35,40	1,22E-04	0,01884
55	37,3	35,8	36,6	50	36,20	1,56E-04	0,02113
60	38,1	36,6	37,4	50	36,95	1,96E-04	0,02354
65	38,5	37,1	37,8	50	37,58	2,37E-04	0,02576
70	39,1	37,6	38,4	50	38,08	2,77E-04	0,02768
75	39,6	38,1	38,9	50	38,60	3,25E-04	0,02985
80	39,8	38,8	39,3	48	39,08	3,76E-04	0,03197
85	40,6	39,6	40,1	49	39,70	4,56E-04	0,03497
90	41	40,1	40,6	49	40,33	5,52E-04	0,03827
95	41,3	40,5	40,9	49	40,73	6,25E-04	0,04053
100	41,8	40,9	41,4	49	41,13	7,06E-04	0,04294
105	42,1	41,3	41,7	49	41,53	7,99E-04	0,04548
110	42,3	41,5	41,9	49	41,80	8,69E-04	0,04732
115	42,6	41,7	42,2	50	42,03	9,31E-04	0,04887
120	42,9	42	42,5	50	42,30	1,01E-03	0,05085
125	46,4	44,1	45,3	63	43,85	1,63E-03	0,06355
130	50,5	47,6	49,1	67	47,15	4,49E-03	0,10218
135	52,5	49,8	51,2	69	50,10	1,11E-02	0,15622
140	54,4	51,6	53,0	70	52,08	2,04E-02	0,20758
145	55,7	52,7	54,2	70	53,60	3,25E-02	0,25852
150	56,4	53,3	54,9	70	54,53	4,32E-02	0,29533
155	56,4	54,2	55,3	68	55,08	5,12E-02	0,31966
160	57	54,7	55,9	68	55,58	5,97E-02	0,34351
165	57,3	55,1	56,2	68	56,03	6,85E-02	0,36649
170	57,8	55,6	56,7	70	56,45	7,80E-02	0,38961
175	58,1	55,9	57,0	70	56,85	8,82E-02	0,41269
180	58,3	56	57,2	70	57,08	9,45E-02	0,42627
185	58,9	56,5	57,7	70	57,43	1,05E-01	0,44829
190	59,1	56,7	57,9	70	57,80	1,18E-01	0,47315
195	59,1	56,9	58,0	70	57,95	1,24E-01	0,48348
200	59,6	57,2	58,4	70	58,20	1,34E-01	0,50119
205	59,6	57,3	58,5	70	58,43	1,43E-01	0,51768
210	59,3	57,4	58,4	70	58,40	1,42E-01	0,51582
215	59,4	57,5	58,5	69	58,40	1,42E-01	0,51582
220	59,4	57,6	58,5	69	58,48	1,45E-01	0,52142
225	60,1	57,8	59,0	70	58,73	1,57E-01	0,54052
230	59,7	58	58,9	70	58,90	1,66E-01	0,55431
235	59,8	59,5	59,7	70	59,25	1,84E-01	0,58294
240	60,3	58	59,2	70	59,40	1,93E-01	0,59566
245	60,3	58,1	59,2	70	59,18	1,80E-01	0,57668
250	60,3	58,1	59,2	70	59,20	1,82E-01	0,57876
255	60,3	58,1	59,2	70	59,20	1,82E-01	0,57876
260	60,2	58,2	59,2	70	59,20	1,82E-01	0,57876
265	60	52,2	56,1	69	57,65	1,13E-01	0,46305
270	59,9	58,2	59,1	69	57,58	1,10E-01	0,45808
275	60	58,3	59,2	69	59,10	1,76E-01	0,57049
280	60,7	58,6	59,7	70	59,40	1,93E-01	0,59566
285	60,1	58,4	59,3	69	59,45	1,96E-01	0,59996
290	60,2	58,5	59,4	69	59,30	1,87E-01	0,58715
295	60,2	58,6	59,4	70	59,38	1,92E-01	0,59352
300	60,8	58,7	59,8	70	59,58	2,04E-01	0,61085
305	60,7	58,8	59,8	70	59,75	2,15E-01	0,62643
310	60,9	58,9	59,9	70	59,83	2,20E-01	0,63323
315	60,6	58,9	59,8	70	59,83	2,20E-01	0,63323
320	60,6	58,8	59,7	70	59,73	2,13E-01	0,62418
325	60,3	58,8	59,6	69	59,63	2,07E-01	0,61527
330	60,3	58,7	59,5	69	59,53	2,01E-01	0,60647
335	60,2	58,7	59,5	69	59,48	1,98E-01	0,60213
340	60,3	58,8	59,6	69	59,50	1,99E-01	0,60430
345	60,9	59	60,0	70	59,75	2,15E-01	0,62643
350	60,8	59	59,9	70	59,93	2,27E-01	0,64241
355	60,8	59,1	60,0	70	59,93	2,27E-01	0,64241
360	61	59,2	60,1	70	60,03	2,34E-01	0,65172
365	60,9	59,2	60,1	70	60,08	2,37E-01	0,65643
370	60,8	59,2	60,0	70	60,03	2,34E-01	0,65172
375	60,3	59,1	59,7	68	59,85	2,22E-01	0,63551
380	60,4	59,2	59,8	68	59,75	2,15E-01	0,62643
385	60,4	59,1	59,8	69	59,78	2,17E-01	0,62869
390	60,4	59,3	59,9	68	59,80	2,18E-01	0,63096
395	60,3	59,1	59,7	69	59,78	2,17E-01	0,62869
400	60,9	59,4	60,2	70	59,93	2,27E-01	0,64241
405	61,1	59,5	60,3	70	60,23	2,49E-01	0,67075
410	61,1	59,5	60,3	70	60,30	2,54E-01	0,67803
415	60,7	59,6	60,2	70	60,23	2,49E-01	0,67075
420	60,8	59,4	60,1	70	60,13	2,41E-01	0,66117
425	60,7	59,3	60,0	69	60,05	2,36E-01	0,65407
430	60,7	59,3	60,0	68	60,00	2,32E-01	0,64938
435	49,9	51,7	50,8	43	55,40	5,65E-02	0,33497
TOTAL:						10,29	

Tabela 3. Valores de F calculado e letalidade do processo térmico da pasteurização durante a secagem de filés de bonito (*Sarda sarda*): BLOCO III.

Tempo do processo (min)	Temperatura dos termopares(°C)		Temperatura media dos termopares	Temperatura do ar de secagem(°C)	Temperatura media de intervalo	Valor F(min) calculado	Letalidade do Processo Termico
	T1	T2					
0	25,0	25,0	25,0	59			
5	31,0	29,7	30,4	59	27,68	5,28E-07	0,00620
10	35,2	32,4	33,8	59	32,08	2,04E-06	0,01167
15	39,1	35,1	37,1	60	35,45	5,74E-06	0,01897
20	42,0	37,2	39,6	60	38,35	1,40E-05	0,02880
25	44,1	39,3	41,7	61	40,65	2,83E-05	0,04010
30	45,5	41,0	43,3	61	42,48	4,96E-05	0,05214
35	46,4	42,5	44,5	59	43,85	7,57E-05	0,06355
40	47,3	43,8	45,6	59	45,00	1,08E-04	0,07499
45	48,1	45,1	46,6	61	46,08	1,50E-04	0,08754
50	48,6	45,9	47,3	60	46,93	1,95E-04	0,09893
55	49,1	46,6	47,9	61	47,55	2,36E-04	0,10824
60	49,4	46,9	48,2	61	48,00	2,71E-04	0,11548
65	49,3	47,2	48,3	60	48,20	2,88E-04	0,11885
70	49,6	47,5	48,6	60	48,40	3,06E-04	0,12232
75	49,7	47,8	48,8	60	48,65	3,30E-04	0,12680
80	49,9	48,2	49,1	61	48,90	3,57E-04	0,13145
85	50,1	48,5	49,3	61	49,18	3,88E-04	0,13675
90	50,1	48,7	49,4	60	49,35	4,10E-04	0,14024
95	49,9	48,7	49,3	59	49,35	4,10E-04	0,14024
100	50,0	48,8	49,4	60	49,35	4,10E-04	0,14024
105	50,0	48,8	49,4	59	49,40	4,16E-04	0,14125
110	50,2	49,2	49,7	60	49,55	4,35E-04	0,14434
115	50,4	49,3	49,9	61	49,78	4,67E-04	0,14909
120	50,4	49,3	49,9	60	49,85	4,77E-04	0,15070
125	55,5	53,5	54,5	74	52,18	9,75E-04	0,21059
130	57,4	55,7	56,6	75	55,53	2,73E-03	0,34105
135	59,7	57,8	58,8	78	57,65	5,24E-03	0,46305
140	61,1	59,3	60,2	77	59,48	9,17E-03	0,60213
145	62,2	60,3	61,3	80	60,73	1,35E-02	0,72080
150	63,2	61,4	62,3	80	61,78	1,86E-02	0,83837
155	63,6	61,9	62,8	79	62,53	2,34E-02	0,93393
160	64,0	62,4	63,2	78	62,98	2,69E-02	0,99641
165	64,4	63,1	63,8	79	63,48	3,13E-02	1,07075
170	64,8	63,4	64,1	79	63,93	3,59E-02	1,14239
175	64,9	63,7	64,3	79	64,20	3,91E-02	1,18850
180	65,2	64,1	64,7	79	64,48	4,26E-02	1,23648
185	65,2	64,3	64,8	80	64,70	4,56E-02	1,27717
190	65,4	64,5	65,0	80	64,85	4,77E-02	1,30504
195	65,2	64,3	64,8	79	64,85	4,77E-02	1,30504
200	65,4	64,6	65,0	79	64,88	4,81E-02	1,30975
205	65,6	64,6	65,1	80	65,05	5,08E-02	1,34315
210	65,6	64,8	65,2	79	65,15	5,24E-02	1,36262
215	66,0	65,2	65,6	79	65,40	5,65E-02	1,41254
220	66,0	65,1	65,6	79	65,58	5,97E-02	1,44856
225	66,0	65,2	65,6	80	65,58	5,97E-02	1,44856
230	66,1	65,1	65,6	80	65,60	6,01E-02	1,45378
235	66,3	65,3	65,8	80	65,70	6,20E-02	1,47486
240	66,2	65,2	65,7	79	65,75	0,062946	1,48551
245	66,4	65,6	66,0	80	65,85	0,064909	1,50704
250	60,0	60,0	60,0	75	63,00	0,027058	1,00000
255	55,0	55,0	55,0	70	57,50	5,00E-03	0,45316
TOTAL:						1,01	

APÊNDICE Q: ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DE FILÉ DE BONITO DESIDRATADO (PVOD) E DEFUMADO: MODELOS DE GAB, BET, HENDERSON e OSWIN MODIFICADO

Tabela 1. Sais para as isotermas de dessecção a 5^oC em file de Bonito: salgados e defumados, valores experimentais e preditos da umidade de equilíbrio.

Isoterma a 5°C			Valores de Umidade de equilíbrio preditos(X_{pred})			
Formula	a_w	X_{exp}	GAB	BET	HENDERSON	OSWIN_mod
	0	0	0	0	0	0
LiCl	0,113	0,115	0,088	0,123	0,030	0,083
CH ₃ COOK	0,250	0,154	0,155	0,145	0,088	0,148
MgCl ₂	0,336	0,194	0,195	0,164	0,136	0,191
K ₂ CO ₃	0,432	0,213	0,244	0,192	0,202	0,245
(NO ₃) ₂ Mg	0,589	0,325	0,353	0,265	0,352	0,361
NaBr	0,635	0,404	0,398	0,299	0,410	0,406
KI	0,733	0,543	0,533	0,408	0,572	0,536
NaCl	0,757	0,606	0,579	0,449	0,622	0,579
KCl	0,877	0,974	0,982	0,886	1,008	0,959
BaCl ₂	0,930	1,391	1,391	1,558	1,351	1,402

Tabela 2. Sais para as isotermas de dessecção a 25^oC em file de Bonito: salgados e defumados, valores experimentais e preditos da umidade de equilíbrio.

Isoterma a 25°C			Valores de Umidade de equilíbrio preditos(X_{pred})			
Formula	a_w	X_{exp}	GAB	BET	HENDERSON	OSWIN_mod
	0	0	0	0	0,000000	0
LiCl	0,113	0,113	0,082	0,115	0,040635	0,079
CH ₃ COOK	0,225	0,171	0,132	0,131	0,091013	0,127
MgCl ₂	0,328	0,147	0,174	0,151	0,146373	0,172
K ₂ CO ₃	0,432	0,187	0,221	0,179	0,213443	0,221
(NO ₃) ₂ Mg	0,529	0,279	0,274	0,216	0,289795	0,277
NaBr	0,576	0,325	0,305	0,240	0,333264	0,309
KI	0,689	0,451	0,407	0,327	0,463449	0,408
NaCl	0,753	0,525	0,493	0,412	0,561843	0,490
KCl	0,843	0,780	0,688	0,648	0,758525	0,678
BaCl ₂	0,901	0,974	0,911	1,028	0,962157	0,918

Tabela 3. Sais para as isotermas de dessorção a 40⁰C em file de Bonito: salgados e defumados, valores experimentais e preditos da umidade de equilíbrio.

Isoterma a 40°C			Valores de Umidade de equilíbrio preditos(X_{pred})			
Formula	a_w	X_{exp}	GAB	BET	HENDERSON	OSWIN_mod
	0	0	0	0	0	0
LiCl	0,112	0,082	0,058	0,086	0,019	0,047
CH ₃ COOK	0,204	0,114	0,091	0,107	0,045	0,076
MgCl ₂	0,316	0,127	0,127	0,131	0,086	0,115
K ₂ CO ₃	0,432	0,150	0,168	0,162	0,142	0,162
(NO ₃) ₂ Mg	0,484	0,158	0,190	0,180	0,174	0,187
NaBr	0,532	0,169	0,214	0,199	0,207	0,214
KI	0,661	0,321	0,304	0,278	0,326	0,311
NaCl	0,747	0,435	0,406	0,375	0,442	0,414
KCl	0,823	0,571	0,563	0,538	0,594	0,567
BaCl ₂	0,893	0,848	0,856	0,893	0,823	0,851

Tabela 4. Sais para as isotermas de dessorção a 60⁰C em file de Bonito: salgados e defumados, valores experimentais e preditos da umidade de equilíbrio.

Isoterma a 60°C			Valores de Umidade de equilíbrio preditos(X_{pred})			
Formula	a_w	X_{exp}	GAB	BET	HENDERSON	OSWIN_mod
	0	0	0	0	0	0
LiCl	0,110	0,082	0,065	0,044	0,010	0,029
CH ₃ COOK	0,175	0,102	0,083	0,064	0,021	0,045
MgCl ₂	0,293	0,105	0,111	0,099	0,052	0,079
K ₂ CO ₃	0,432	0,116	0,149	0,146	0,109	0,130
(NO ₃) ₂ Mg	0,473	0,134	0,163	0,163	0,132	0,150
NaBr	0,497	0,150	0,172	0,174	0,147	0,162
KI	0,631	0,245	0,245	0,256	0,260	0,255
NaCl	0,745	0,393	0,371	0,388	0,422	0,399
KCl	0,803	0,517	0,496	0,513	0,550	0,526
BaCl ₂	0,876	0,841	0,850	0,832	0,807	0,830

APÊNDICE R: LAUDO DO ANALISE MICROBIOLÓGICO DO PRODUTO ALIMENTÍCIO: FILE DE PEIXE SALGADO, DEFUMADO E SECO



GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LAUDO DE ANÁLISE Nº: **MB 3722/04**
DATA DA EMISSÃO: **15/07/04**
AMOSTRA: **Pescado seco, salgado e defumado**
INTERESSADO: **Miriam Dupas Hubinger**
ENDEREÇO: **Cidade Universitária Zeferino Vaz, Distrito de Barão Geraldo – Campinas/SP**
DATA DA ENTRADA DA AMOSTRA: **08/07/04**
DATA DA ANÁLISE: **12/07/04**
NATUREZA DA ANÁLISE: **Microbiológica**
TAXA R\$ **230,00**
ANALISTA(S): **Neliane F. A. Silveira. , Rosana F. Siqueira, Miriam G. Marquezini**

1. METODOLOGIA

DOWNES, F. P., and K. ITO (ed.). 2001. *Compendium of methods for the microbiological examination of foods*, 4th ed. American Public Health Association, Washington, D. C.

2. RESULTADOS

Determinação	Resultado
<i>Salmonella</i> (em 25g)	Ausente
Coliformes Totais (NMP/g)*	<3,0
<i>Staphylococcus aureus</i> (UFC/g)**	<10 ²
Clostrídios sulfito redutores (UFC/g)**	<10

* Número Mais Provável por grama, ** Unidades Formadoras de Colônias por grama

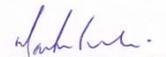
3. COMENTÁRIOS

A amostra encontra-se de acordo com os padrões microbiológicos estabelecidos pela Resolução RDC Número 12 de 01 de janeiro de 2001, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

4. OBSERVAÇÕES

A Unidade Laboratorial de Referência de Microbiologia não respondeu pela amostragem e coleta do material analisado. As informações contidas na identificação da(s) amostra(s) foram fornecidas pelo interessado e os resultados da análise têm valor restrito, aplicando-se exclusivamente à(s) amostra(s) enviada(s).

Visto


Marta H. Taniwaki

Vice-Diretora Técnica de Serviço


Neliane F. A. Silveira

Pesquisadora Científica

-*-*-*



Av. Brasil, 2880 • Caixa Postal 139 • CEP 13.073-001 • Campinas/SP • Brasil • Tel. (0XX19) 3743-1820
Fax (0XX19) 3743 1822 • <http://www.ital.org.br> • email: micro@ital.org.br