

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

**ESTUDO DA DIFUSÃO DE CLORETO DE SÓDIO NO FILÉ  
DE TILÁPIA (*Oreochromis (O.) niloticus*) UTILIZANDO  
VOLUMES LIMITADOS DE SALMOURA**

**MARI LUZ MEDINA VIVANCO**  
Engenheira Pesqueira

Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia de Alimentos,  
UNICAMP, para a obtenção do título de Mestre  
em Engenharia de Alimentos

**Prof. Dra. Míriam Dupas Hubinger**  
Orientadora

**Dr. Paulo José do Amaral Sobral**  
Co-orientador

PARECER

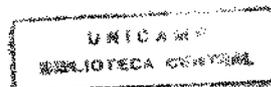
Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Mari Luz Medina Vivanco aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de agosto de 1998.

Campinas, 10 de agosto de 1998.

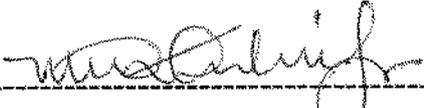


Profa. Dra. MÍRIAM D. HUBINGER  
Presidente da Banca

Campinas, agosto de 1998



**BANCA EXAMINADORA**

  
-----  
Prof. Dra. Míriam Dupas Hubinger  
(Orientadora)

  
-----  
Prof. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

  
-----  
Prof. Dr. Satoshi Tobinaga

-----  
Prof. Dr. Marcelo Cristianini  
(Suplente)

*A mis padres, Alejandro y Victoria, y hermanos  
por el cariño y apoyo de siempre.  
A mis hijos, Mari, Paola y Martín  
por la felicidad de su existencia.  
A Oscar, por todo.*

## AGRADECIMENTOS

À prof. Dra. Míriam Dupas Hubinger e ao prof. Dr. Paulo José de Amaral Sobral pela orientação certa, incentivo e amizade brindados durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores Dra. Florencia C. Menegalli, Dr. Satoshi Tobinaga e Dr. Marcelo Cristianini, pelas correções que melhoraram o trabalho.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos, em especial ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela utilização de suas instalações e materiais.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Alimentos da FEA pelos conhecimentos transmitidos.

À Alessandra Rodrigues da Silva pela colaboração durante a etapa experimental do trabalho.

Aos amigos Rosiane, Silvia, Isabel e Alfredo pelos momentos agradáveis durante minha estadia no LEP.

Aos novos colegas do LEP, Eliana, Alline e André pela sempre boa disposição.

Aos colegas de turma pelo companheirismo e pelo prazer de conhecê-los.

À Geny pela sua ajuda inestimável.

À Deus.

Muito especialmente à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela concessão da bolsa de mestrado.

## RESUMO

No presente trabalho foi estudada a difusão de cloreto de sódio no músculo de tilápia (*Oreochromis niloticus*) utilizando volumes limitados de salmoura, o que faz variar a concentração da solução. Nessa condição foi avaliada a influência da concentração inicial da salmoura (CSI), da relação entre o volume de filé e o volume da salmoura ( $R$ ,  $V_f/V_s$ ) e da temperatura ( $T$ ) na redução da atividade de água, umidade, na perda de peso e na penetração de cloreto de sódio no músculo de tilápia. A partir deste estudo, também, foram determinadas as condições de equilíbrio e os coeficientes de difusão efetiva para o sal.

Nos filés de tilápia a atividade de água alcançou valores na faixa de 0,812 a 0,879; teor de umidade, na faixa de 0,62 a 0,71 g/g (b.u) e conteúdo de cloreto de sódio no músculo, na faixa de 17,97 a 13,21 g/100g (b.u.). A concentração inicial da salmoura e a relação de volumes ( $V_f/V_s$ ) influenciaram significativamente ( $p > 0,05$ ) sobre os valores de equilíbrio da atividade de água, da umidade e conteúdo de equilíbrio de NaCl. Já a temperatura influenciou nas taxas de redução de atividade de água e de umidade, nas taxas de penetração do sal no músculo de pescado e na difusividade efetiva do sal.

Os coeficientes de partição de equilíbrio, referidos aos volumes de água presente no tecido celular e na salmoura, apresentaram valores próximos à unidade. Os valores da difusividade efetiva obtidos são coerentes com os indicados em pesquisas de salga úmida, efetuadas utilizando filés de outras espécies de peixe e seus valores encontram-se na faixa de  $0,29 \cdot 10^{-9}$  a  $1,04 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

## ABSTRACT

The present work it was studied the diffusion phenomena of sodium chloride in the tilapia (*Oreochromis niloticus*) muscle using limited volumes of brine, consequently with salt concentration of brine variable. In this conditions was evaluated the influence of initial brine concentration (CSI), the volume fillets/brine ratios ( $R$ ,  $V_f/V_s$ ) and the temperature (T) in the water activity, moisture content, lost weight and the sodium chloride concentration in the tilapia muscle. There were also determinated the equilibrium conditions and the salt effective diffusion coefficients.

The water activity in the fillets of tilapia reached values in 0,812 to 0,879 range, moisture content between 0,62 and 0,71 g/g (w.b.) and the sodium chloride concentration in 17,97 to 13,21g/100g (w.b.) range. Initial brine concentration and the volume fillets/brine ratio ( $V_f/V_s$ ) had significant effects ( $p>0,005$ ) on the water activity equilibrium values, on equilibrium moisture content and equilibrium sodium chloride concentration in the tilapia muscle. The temperature had a great effect on the loss of water activity rate, on the sodium chloride penetration in tilapia muscle rate and on the effective diffusivity of sodium chloride in tilapia muscle.

The equilibrium partition coefficients of salt between muscle tissue water and brine, presented values near to unity. The effective diffusion coefficient values were consistent with those reported in the literature by researchers for other species of fish. The effective diffusion coefficients values determinated in the present work are in the range  $0,29 \cdot 10^{-9}$  to  $1,04 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
NOMENCLATURA.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
<b>I INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
OBJETIVOS.....	3
<b>II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A MATÉRIA PRIMA.....	4
2.1.1 Origem, Distribuição Geográfica e Disponibilidade.....	4
2.1.2 Composição Química, Aspectos Nutricionais e Massa Específica.....	5
2.2 SALGA, DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA E ATIVIDADE DE ÁGUA.....	9
2.2.1 Princípios teóricos da Salga.....	9
2.2.2 Métodos de Salga.....	10
2.2.3 Desidratação Osmótica.....	12
2.2.4 Atividade de Água.....	14
2.3 CONSIDERAÇÕES DE EQUILÍBRIO.....	16
2.3.1 Relações de Equilíbrio.....	16
2.3.2 Coeficiente de Partição de Equilíbrio.....	18
2.4 MODELOS MATEMÁTICOS DE DIFUSÃO DE SOLUTOS.....	19
2.4.1 Equação de Difusão.....	19
2.4.2 Modelos de Difusão com Volume de Solução em excesso.....	22
2.4.3 Modelos de Difusão com Volume de Solução Limitado.....	24

III	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1	MATERIAIS.....	28
3.2	MÉTODOS ASSOCIADOS AO PROCESSO.....	29
3.2.1	Preparo da Matéria Prima e da Salmoura.....	29
3.2.2	Salga Úmida.....	29
3.2.3	Determinação da Massa Específica.....	31
3.2.4	Determinação da Atividade de Água e $a_w$ de Equilíbrio.....	31
3.2.5	Determinação da Umidade de Equilíbrio.....	32
3.2.6	Determinação do conteúdo de NaCl de Equilíbrio.....	33
3.2.7	Determinação dos Coeficientes de Partição de Equilíbrio.....	33
3.2.8	Determinação da Difusividade Efetiva.....	34
3.2.9	Métodos Analíticos.....	36
3.2.10	Planejamento Experimental.....	36
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MASSA ESPECÍFICA DO FILÉ.....	40
4.2	ATIVIDADE DE ÁGUA.....	42
4.2.1	Efeito da CSI e R ( $V_f/V_s$ ) à temperatura de 20°C.....	42
4.2.2	Efeito da T, CSI e ( $V_f/V_s$ ).....	46
4.3	UMIDADE.....	50
4.3.1	Efeito da CSI e R ( $V_f/V_s$ ) à temperatura de 20°C.....	50
4.3.2	Efeito da T, CSI e ( $V_f/V_s$ ).....	53
4.4	CONTEÚDO DE CLORETO DE SÓDIO NO FILÉ.....	55
4.4.1	Efeito da CSI e R ( $V_f/V_s$ ) à temperatura de 20°C.....	55
4.4.2	Efeito da T, CSI e ( $V_f/V_s$ ).....	60
4.4.3	Relação entre o Conteúdo de NaCl e a sua $a_w$ .....	63
4.5	PERDA DE PESO.....	66
4.5.1	Ensaio à Temperatura de 20°C. Primeiro Planejamento.....	66
4.5.2	Ensaio às Temperaturas de 10, 15 e 20 °C.....	68

4.6	COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DE EQUILÍBRIO.....	70
4.6.1	Ensaio à Temperatura de 20°C. Primeiro Planejamento.....	70
4.6.2	Efeito da T, CSI e ( $V_f/V_s$ ). Segundo planejamento.....	73
4.7	DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA DO.....	75
	CLORETO DE SÓDIO NO MÚSCULO DE TILÁPIA	
4.7.1	Ensaio à Temperatura de 20°C. Primeiro Planejamento.....	75
4.7.2	Efeito da T, CSI e ( $V_f/V_s$ ). Segundo Planejamento.....	80
V.	CONCLUSÕES.....	84
VI	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
	APÊNDICE I.....	92
	APÊNDICE II.....	93
	APÊNDICE III.....	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA 2.2.1: Esquema que representa a transporte de massa durante o processo osmótico	13
FIGURA 4.1 : Densidade do filé em função da sua umidade	41
FIGURA 4.2 : Atividade de água no filé em função do tempo à 20°C	43
FIGURA 4.3 : Atividade de água no filé e na salmoura em função do tempo. Primeiro planejamento	44
FIGURA 4.4 : Atividade de água no filé em função do tempo. Segundo Planejamento	48
FIGURA 4.5 : $a_w$ no filé em função do tempo. CSI, 26%. Segundo Planejamento	48
FIGURA 4.6 : Atividade de água no filé em função do tempo. Ensaios no ponto central. Segundo planejamento	49
FIGURA 4.7 : Efeito da CSI e a $R (V_s/V_f)$ na atividade de água de equilíbrio	49
FIGURA 4.8 : Umidade no filé em função do tempo a 20°C Primeiro Planejamento	51
FIGURA 4.9 : Efeito da CSI e a $R (V_s/V_f)$ no teor de umidade de equilíbrio Primeiro planejamento	52
FIGURA 4.10 : Umidade no filé em função do tempo. Ensaios a CSI de 20 e 26 % e temperatura de 10 e 20°C	54
FIGURA 4.11 : Umidade no filé em função do tempo. Ensaios no ponto central	55
FIGURA 4.12 : Teor de NaCl no filé em função do tempo. $R (V_f/V_s)$ , 1/3	57
FIGURA 4.13 : Teor de NaCl no filé em função do tempo. $R (V_f/V_s)$ , 1/4	58
FIGURA 4.14 : Teor de NaCl no filé em função do tempo. $R (V_f/V_s)$ , 1/5	58
FIGURA 4.15 : Taxas de penetração de NaCl à CSI de 20, 23 e 26 % e à temperatura de 20°C	59
FIGURA 4.16 : Teor de NaCl no filé em função do tempo. Segundo planejamento	61

FIGURA 4.17 :	Teor de NaCl no filé em função do tempo à T de 10°C	62
FIGURA 4.18 :	Teor de NaCl no filé em função do tempo. Ensaios no ponto central	61
FIGURA 4.19 :	Teor de NaCl no filé em função de sua atividade de água	64
FIGURA 4.20 :	Atividade de água no filé em função de seu teor de NaCl	64
FIGURA 4.21 :	Teor de NaCl no filé em função do teor de NaCl na salmoura	65
FIGURA 4.22 :	Perda de peso referida ao peso inicial do filé em função do tempo. Primeiro planejamento	67
FIGURA 4.23 :	Perda de peso referida ao peso inicial do filé em função do tempo. Segundo planejamento	69
FIGURA 4.24 :	Coefficiente de distribuição de equilíbrio de NaCl entre o músculo de peixe e a salmoura em função da concentração da salmoura	72
FIGURA 4.25 :	Coefficiente de distribuição de equilíbrio de NaCl entre o músculo de peixe e a salmoura, em função da concentração da salmoura e da temperatura	75
FIGURA 4.26 :	Teor de NaCl no filé. $R(V_f/V_s)$ , 1/3. Primeiro planejamento. Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10	77
FIGURA 4.27 :	Teor de NaCl no filé. $R(V_f/V_s)$ , 1/4. Primeiro planejamento. Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10	77
FIGURA 4.28 :	Teor de NaCl no filé. $R(V_f/V_s)$ , 1/5. Primeiro planejamento. Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10	78
FIGURA 4.29 :	Difusividade efetiva de NaCl no músculo de tilápia em função da sua concentração. Primeiro planejamento	78
FIGURA 4.30 :	Difusividade efetiva de NaCl no músculo de tilápia em função da sua concentração e da T. Segundo planejamento	82
FIGURA 4.31 :	Teor de NaCl no filé à T de 10°C; $R(V_f/V_s)$ , 1/3. Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10	82
FIGURA 4.32 :	Teor de NaCl no filé à T de 10°C; $R(V_f/V_s)$ , 1/5. Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10	83
FIGURA 4.33 :	Teor de NaCl no filé, no ponto central. Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10	83

## ÍNDICE DE TABELAS

	página
TABELA 2.1 : Composição aproximada da Tilápia	5
TABELA 2.2 : Aminoácidos em mg por g de nitrogênio para ovo, leite, carne e pescado	6
TABELA 3.2.1: Planejamento fatorial completo $3^2$	38
TABELA 3.2.2: Planej. fatorial completo $2^3$ mais 3 ensaios no ponto central	38
TABELA 4.1 : Atividade de água de equilíbrio. Primeiro planejamento	44
TABELA 4.2 : Atividade de água de equilíbrio. Segundo planejamento	47
TABELA 4.3 : Teores de equilíbrio de NaCl no músculo de tilápia experimentais e preditas. Primeiro planejamento	57
TABELA 4.4 : Concentrações de equilíbrio de NaCl no músculo de tilápia. Segundo planejamento	63
TABELA 4.5 : Coeficientes de partição do sal entre o músculo e a salmoura ( $m_1$ ) Primeiro planejamento	70
TABELA 4.6 : Coeficientes de distribuição de equilíbrio ( $m$ ) e valores de concentração de NaCl de equilíbrio na salmoura e no filé. Primeiro planejamento	71
TABELA 4.7 : Coeficientes de distribuição de equilíbrio ( $m_1$ ) e valores de concentração de NaCl de equilíbrio na salmoura e no filé. Segundo planejamento	74
TABELA 4.8 : Coeficientes de distribuição de equilíbrio ( $m$ ) e valores de concentração de NaCl de equilíbrio na salmoura e no filé. Segundo planejamento	74
TABELA 4.9 : Difusividade efetiva de NaCl no músculo de tilápia Primeiro planejamento	76
TABELA 4.10 : Difusividade efetiva de NaCl no músculo de tilápia Segundo planejamento	81

## NOMENCLATURA

A	: Constante
a	: atividade
$B_1, B_2$	: Constantes
C	: Concentração de NaCl no filé, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
C	: Concentração de NaCl na salmuera, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
c	: Fração mássica ( $\text{g}/\text{g}$ )
$D_{ef}$	: Difusividade efetiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
F	: Volume do sólido, ( $\text{m}^3$ )
$G_s$	: Ganho de sal (%)
L	: Volume da solução, ( $\text{m}^3$ )
$l$	: Dimensão característica, (m)
M	: Quantidade total de soluto, (Kg)
$m$	: Coeficiente de partição de equilíbrio
$m_1$	: Coeficiente de partição de equilíbrio
n	: número de termos da série
PP	: Perda de peso
P	: constantes
T	: Temperatura, ( $^{\circ}\text{C}$ )
t	: Tempo
U	: Energia interna ( $\text{kJ}/\text{kg}$ )
V	: Volume ( $\text{cm}^3$ )
Y	: Variável dependente

**Termos Gregos**

- $\alpha$  : relação de volumes efetivo  
 $\rho$  : densidade ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $\mu$  : Potencial químico

**Subíndices e superíndices**

- A, B : componentes  
f : filé  
i, j : componentes  
o : inicial  
s : sal  
t : tempo  
w : água  
\* : no equilíbrio  
 $\infty$  : ao tempo infinito  
sol : solução

## I. INTRODUÇÃO

O processo de salga dos alimentos é uma das técnicas de conservação mais antigas. Desde tempos remotos os povos primitivos observaram que produtos de diferente natureza (carnes, pescados, hortaliças) podiam ser adequadamente preservados por meio de imersão em salmoura ou mesmo pelo tratamento com sal por via seca, seguida ou não de desidratação ao sol. No entanto, apenas recentemente pesquisas tem sido desenvolvidas nesta área, visando principalmente explicar o mecanismo do processo de conservação, a velocidade de penetração do sal nos tecidos animais e vegetais, as transformações acarretadas nos tecidos e a qualidade microbiológica do pescado salgado.

Em países de clima quente, como o Brasil, a salga é um importante método de preservação de pescado, em razão da simplicidade e baixos custos de produção, aliados a hábitos de consumo longamente estabelecidos em grande parte da população (BERAQUET et al., 1983). Além disso, o Brasil é um dos maiores consumidores de peixe salgado do mundo, sendo o bacalhau considerado um produto tradicional no mercado nacional (MORAIS & SILVEIRA, 1994).

Nos estudos de desidratação osmótica e de salga através de imersão em soluções salinas, existem muitos trabalhos com modelos baseados na lei de difusão de

Fick. Na maioria dos casos, utilizam-se considerações simplificantes permitindo o uso da solução analítica dada por Crank: transferência de massa unidimensional com solução bem agitada e concentração superficial constante (RAOULT-WACK, 1994). A maior parte dos estudos de laboratório usa um grande excesso de solução, assegurando assim uma variação desprezível da composição da mesma, com o qual a interpretação e a modelagem ficam mais simples (RAOULT-WACK, 1994).

O custo de grandes volumes de solução concentrada e a grande quantidade gerada para descartar ou tratar, são fatores importantes para que se implante o processo industrialmente. Desta forma a quantidade total das soluções concentradas empregadas pode constituir um fator limitante para a viabilidade deste. A otimização do manejo da solução concentrada tem dois componentes: a reciclagem da solução e a redução dos volumes utilizados (RAOULT-WACK, 1994).

Para se reduzir os custos de produção, a relação de volumes produto/solução deverá ser a mais baixa possível. O uso de baixas relações pode originar mudanças significativas na composição da solução, podendo facilitar indiretamente o controle do processo, via balanço de massa, perda de água e ganho de soluto.

Pretende-se neste trabalho estudar a desidratação osmótica de filés de tilápia utilizando relações de volumes músculo de peixe/solução baixas, nas quais a concentração da solução desidratante não permanece constante.

## **OBJETIVOS.**

Os objetivos deste trabalho foram:

1. Avaliar as condições de equilíbrio e determinar os parâmetros da solução analítica da equação de difusão desenvolvida por CRANK (1975) para pequenos volumes de solução, com diferentes concentrações da solução, temperaturas e relações de volume filé/solução.
2. Avaliar o efeito da temperatura, concentração inicial da salmoura e da relação de volume filé/salmoura sobre a atividade de água, umidade, perda de peso e conteúdo de cloreto de sódio no músculo de tilápia.
3. Determinar o coeficiente de difusão aparente do sal no músculo de peixe.
4. Verificar o ajuste da equação desenvolvida por Crank para diferentes relações de volume, produto/solução, aos dados experimentais.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE A MATÉRIA PRIMA

#### 2.1.1 Origem, Distribuição Geográfica e Disponibilidade como matéria prima

As tilápias pertencem à família *Cichlidae* e estão distribuídas em dois grupos:

a) grupo do gênero *Tilapia*, espécies herbívoras com poucos raios branquiais e que desovam em substrato, pois ambos os pais guardam seus filhos; b) grupo do gênero *Sarotherodon*, espécies micrófagas que se alimentam de fitoplâncton ou de alimentos do fundo, com maior número de raios branquiais e que praticam incubação oral (SALES, 1995)

A tilápia do Nilo (*Oreochromis (O.) niloticus*) do gênero Tilápia, utilizada neste trabalho, é originária da África e da Ásia Menor, e ainda do Norte de Israel e da Jordânia, não tendo sido detectado qualquer fóssil deste, fora destas áreas. A tilápia do Nilo é a espécie de maior evidência no país e com uma distribuição melhor definida ao longo dos anos. Tem sido criada em países tropicais e no Brasil, com um grau variável de sucesso. A produção tem variado entre 0,3 a 18 t/ha/ano, dependendo da espécie, dos métodos de criação e extensão, período de cultivo e fertilidade da água. Alcança uma produtividade média de aproximadamente 5t/ha/ano, 44 vezes maior que o rendimento da pesca extensiva nos açudes públicos. Esta espécie comporta-se como um ótimo peixe para a criação em viveiros, tanques e lagos sendo uma das espécies de maior captura na aquicultura brasileira (SALES, 1995).

### 2.1.2 Composição Química, Aspectos Nutricionais e Massa Específica

O conhecimento da composição química do pescado “in natura”, além do aspecto nutricional é ponto importante no aspecto tecnológico. A composição química aproximada da tilápia publicada por alguns autores é apresentada na Tabela 2.1.

Segundo STANSBY (1962) a composição química aproximada do pescado apresenta variações significativas de espécie para espécie, como também entre peixes da mesma espécie. Os fatores responsáveis por essa variação são: área geográfica, diferença entre sexos, tamanho, alimentação, maturidade sexual, estação do ano, etc.

TABELA 2.1. Composição aproximada da tilápia

Umidade	Proteínas	Lipídeos	Cinzas	Fonte
76,62	17,07	3,57	2,33	SALES (1995)
75,19	19,75	2,69	1,49	HENAO (1988)
75,71	16,03	3,72	1,11	ZAPATA et al. (1986)

FREITAS et. al. (1979) citado por SALES (1995) estudando a composição química da tilápia do Nilo, verificaram variações não acentuadas nos teores de cinzas (0,7 - 3,1 %), estando as maiores variações entre os teores de proteínas, onde quase todos os espécimes apresentaram valores diferentes (14,3 - 21,1 %), podendo a tilápia do Nilo ser enquadrada como peixe magro de alto teor protéico. Assim mesmo,

SALES (1995) menciona que JUNK (1985) relatou flutuações sazonais pronunciadas nos teores de lipídeos (2 - 12 %) e de umidade (72-80%) para um híbrido da tilápia.

Sob o ponto de vista nutricional, o peixe e os produtos de pesca fornecem proteína de excelente qualidade nutritiva, quando avaliado com base em seu teor de aminoácidos essenciais (NEILENDS, et al., 1949; BERTULLO, 1985). A Tabela 2.2 compara os conteúdos de amino-ácidos de pescado com outras fontes de proteína animal.

TABELA 2.2. Aminoácidos em mg por g de nitrogênio para ovo, leite, carne e pescado

Aminoácidos	Ovo	Leite	Carne	Pescado
Arginina	400	230	410	360
Cistina	130	50	80	70
Histidina	160	170	200	130
Isoleucina	360	390	320	320
Leucina	560	620	490	470
Lisina	420	490	510	560
Metionina	190	150	150	180
Treonina	330	290	280	280
Triptofano	110	90	80	60
Tirosina	270	350	210	190
Valina	450	440	330	330

Fonte: GUHA (1962)

SALES (1995) no processamento de hidrolizado protéico de tilápia, encontrou os seguintes valores médios, em g/16g N, para hidrolizado protéico novo: triptofano, 1,06 (0,963); histidina, 2,20 (1,29); metionina, 3,05; treonina, 4,35 (1,24); fenilalanina, 4,36; valina, 5,25; isoleucina, 5,64 (1,34); arginina, 8,35; leucina, 9,27 (1,32) e lisina, 9,9 (1,49). Os valores apresentados entre parênteses indicam, em relação à proteína de

referência ou padrão, a ordem dos aminoácidos limitantes na proteína em estudo, sendo o valor encontrado para o aminoácido mais limitante uma estimativa do valor biológico ou nutritivo da proteína o que é denominado Escore Químico (EQ). Assim o EQ da hidrolizado protéico novo de tilápia é de 96,3, sendo que o EQ do milho é 43,1 e de caseína, 115,30 (SALES, 1995).

Outro componente importante é o óleo de pescado, que tem uma proporção mais elevada de ácidos graxos insaturados. A qualidade dessa gordura na alimentação é muito importante, porque influi na concentração de colesterol no sangue; segundo DAM & LUND (1962) o colesterol do sangue podia reduzir-se mediante a ingestão de gorduras ricas em ácidos graxos insaturados.

Entre os alimentos de origem animal, o pescado destaca-se como um dos mais suscetíveis ao processo de deterioração. Inúmeros fatores contribuem para isso: rápida ação destrutiva das enzimas, oxidação dos lipídeos, seu pH elevado, sua elevada atividade de água e os teores acentuados de substâncias nitrogenadas não protéicas (LEITÃO et al., 1983). Nestas condições, é imprescindível a adoção de medidas que assegurem a perfeita conservação do pescado, imediatamente após a captura.

Na maioria das espécies de peixes, o ponto crioscópico do músculo está em torno de  $-1^{\circ}\text{C}$ , o que leva à utilização de processos de refrigeração que promovam uma diminuição de temperatura do músculo próximo a  $1^{\circ}\text{C}$ , num curto período de tempo. Após a captura os peixes devem ser imediatamente refrigerados.

A eliminação das vísceras e a remoção da cabeça auxiliam sua conservação pois eliminam os principais focos de penetração de bactérias no pescado. A eliminação das vísceras é realizada através de um corte longitudinal na região abdominal do peixe, tomando cuidado de não romper a vesícula biliar, podendo-se realizar a operação manual ou mecanicamente. Após a evisceração e remoção da cabeça, o pescado deve ser lavado com água clorada a 20 ppm, com a finalidade de remover da cavidade abdominal, restos de sangue e vísceras que possam contribuir para a sua deterioração (RODRIGUES, 1996).

A massa específica é uma propriedade física utilizada nos estudos de processos onde o volume do produto é mais uma variável, processos onde o encolhimento é um fator importante e processos, como no presente estudo, onde o coeficiente de partição é utilizado.

Segundo ZAITZEV et al. (1969) o peso específico de um peixe vivo ou recentemente morto é próximo à unidade ( $1,01 \text{ g/cm}^3$ ). O peso específico da carne de peixe de diferentes espécies, varia desde  $1,05$  a  $1,08 \text{ g/cm}^3$ ; sendo mais baixa para espécies com maior conteúdo de lipídios. Variações na temperatura entre  $20$  e  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $0^\circ\text{C}$  produzem pequenas mudanças no peso específico; mas, o peso específico do peixe congelado decresce apreciavelmente devido ao incremento do volume quando a água presente se transforma em gelo. Foram reportados valores de peso específico para a carpa de  $1,064$ ,  $1,052$ ,  $1,050$  e  $0,988 \text{ g/cm}^3$  para  $15$ ,  $5$ ,  $0$  e  $-8 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

## 2.2. SALGA, DESIDRATAÇÃO OSMÓTICA E ATIVIDADE DE ÁGUA

### 2.2.1 Princípios Teóricos da Salga

A salga é um método de preservação baseado na penetração de sal nos tecidos e é governado por mecanismos físicos e químicos tais como a difusão, osmose e uma série de processos químicos e bioquímicos complicados, associados a mudanças nos constituintes do pescado (VOSKRESENSKY, 1965).

O processo de salga exerce um efeito pronunciado sobre a microflora bacteriana patogênica ou deterioradora do pescado. Este efeito pode ser atribuído à ação conjunta do sal e à redução do teor de água livre nos tecidos ou atividade de água.

Segundo VOSKRESENSKY (1965), o processo de salga pode ser dividido em três estágios. No primeiro estágio o peixe é exposto a altas pressões osmóticas. O movimento ativo do sal para dentro do peixe é acompanhado por um ainda mais ativo movimento da água do interior do peixe para a salmoura. O aumento na quantidade de sal no tecido é acompanhado de uma correspondente diminuição na quantidade de água. Neste estágio ocorre uma considerável redução do peso, porém sem mudanças químicas profundas. O peixe permanece com odor e sabor de peixe cru.

No segundo estágio, a diferença de pressão osmótica ainda exerce alguma influência, mas em menor escala. Não existe grande diferença entre a velocidade de penetração do sal no peixe ou a saída do água deste. No final deste estágio, este movimento cessa e não se observa redução de peso. A concentração do sal na água presente nos tecidos superficiais é igualada à concentração da salmoura. Uma parcial

redistribuição por difusão do sal e água ocorre dentro do músculo. Alguma diminuição na concentração do sal nas camadas externas da carne é imediatamente compensada por sal adicional proveniente da salmoura.

No terceiro estágio, uma menor quantidade do sal movimentada dentro do peixe. Como consequência o peso do peixe aumenta levemente. A concentração do sal no fluido celular, dentro do filé, aproxima-se à concentração da salmoura. Nesta etapa o sabor e odor do peixe cru estão ausentes. Durante o estágio final da salga, um incremento no peso tem sido observado por alguns pesquisadores (ZAITZEV et al., 1969). Este incremento em peso tem sido explicado em termos de inchamento e do fenômeno de absorção.

A segunda interpretação baseada na hipótese de absorção, explica que uma absorção de água da salmoura pelos tecidos ocorre devido ao complexo formado por cloreto de sódio e proteínas; como resultado disto, sal adicional penetra da salmoura dentro do músculo, pela perturbação do equilíbrio. Outra explicação possível sugere que o enlace das proteínas com o sal provoca uma redução do cloreto de sódio no fluido celular, induzindo a um adicional movimento das moléculas do sal da salmoura até o interior do peixe.

### 2.2.2 Métodos de salga

Ao considerar as técnicas de salga, GRAIKOSKI (1973) citado por LEITÃO, 1979, descreve três métodos mais comuns: a salga a seco ("dry salting"), a salga

úmida (“wet salting”), na qual o pescado é imerso em salmouras de várias concentrações, e finalmente, métodos nos quais há uma combinação das duas técnicas.

Por outro lado, BERTULLO (1975) indica que os tipos de salga são dois: a seca e a úmida, ambas tem suas particularidades e finalidades, pois se aplicam segundo a classe de pescado que se deseja preservar. A salga seca é utilizada com espécies magras e consiste em colocar em contato íntimo a carne com o sal granulado. Durante o processo entretanto, ocorre formação de salmoura, com a água liberada por osmose. A salmoura produzida é drenada constantemente. O procedimento de salga seca apresenta inconvenientes sérios, pois os produtos permanecem expostos ao ar. A salga úmida é utilizada, geralmente, com espécies gordurosas e tem como finalidade principal não só preservar o pescado, mas também criar uma barreira entre o produto e o oxigênio do ar e assim evitar a oxidação.

BERAQUET et al. (1983) compararam os processos de salga úmida e mista em relação à absorção de sal e alteração da qualidade na salga de cavalinha (*Scomber japonicus*), observando que a penetração de sal no músculo foi bastante similar, quase idêntica, para ambos os métodos, embora os teores de sal na fase aquosa tenham sido sempre maiores no pescado de salga mista. Contudo, para valores iguais de atividade de água, o peixe de salga úmida apresentou menores teores de sal e maiores teores de umidade, características desejáveis sob ponto de vista organoléptico e econômico.

A salga permite uma conservação do pescado por longo tempo. De acordo com CUTTING (1962), conserva aproximadamente 50% das vitaminas e o valor nutricional da proteína não é afetado. Entretanto, SURONO et al. (1994) no estudo do efeito de diferentes métodos de salga (a) salmoura 15% de NaCl, (b) salmoura

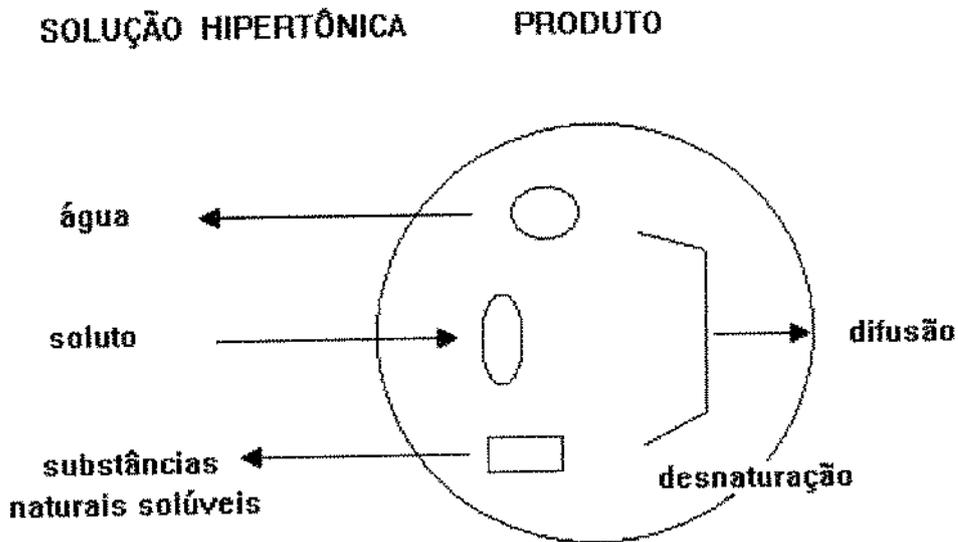
saturada, (c) partes iguais de peixe e sal sem drenagem da salmoura formada e d) salga seca durante 16 h, sobre os nutrientes (lisina, tiamina e riboflavina) encontraram que, no final do processo, não existiram perdas de lisina para o método (c), sendo as perdas de 6,7; 2,7 e 6,7 % para os métodos (a), (b) e (d), respectivamente. Os autores, entretanto reportaram perdas maiores dos nutrientes depois da secagem e, ainda mais, depois da armazenagem durante um mês a 20°C, alcançando valores da ordem de 35%.

Levando em consideração que o processo de salga úmida tem similaridade à desidratação osmótica e encontrando-se na atualidade muitos trabalhos que tem servido de base para a pesquisa, esta será tratada no próximo tópico.

### 2.2.3 Desidratação Osmótica

O processo de desidratação osmótica, técnica para a concentração de alimentos sólidos ricos em água, baseia-se na imersão de alimentos inteiros ou em fatias, em soluções hipertônicas, dando origem a dois fluxos paralelos e em contracorrente: uma saída da água do produto para a solução e uma migração de solutos da solução para o sólido provocando uma redução da  $a_w$ . Esta transferência é ilustrada na figura 2.2.1.

Todos os solutos altamente solúveis em água podem ser utilizados, individualmente ou combinados, de forma a garantir um alimento estável a umidade intermediária. A escolha da constituição da solução osmótica depende de considerações sobre a capacidade de abaixamento da atividade de água ( $a_w$ ), influência sobre a cor, sabor, limite de tolerância no produto e custos (MIGUEL & KIECBUCH, 1995).



**Figura 2.2.1. Esquema representando o transporte de massa durante o processo osmótico**

Durante os últimos anos foram desenvolvidas e reportadas muitas pesquisas considerando-se a desidratação osmótica, seja utilizando soluções aquosas de açúcares ou sal ou combinações delas (FARKAS & LAZAR, 1969; DALLA ROSA et al., 1982; ISLAM & FLINK, 1982; CONWAY et al., 1983; LERICE et al., 1989; BERISTAIN et al., 1990; VIAL et al., 1991; BISWAL et al., 1991; MARCOTTE & Le MAGUER, 1991; WELTI et al., 1995; LENART, 1996). Na grande maioria destas pesquisas, os resultados indicam que a perda de água, o ganho de sólidos e a perda de peso dos produtos alimentícios submetidos ao processo têm comportamento similar em relação ao tempo.

A grande maioria dos trabalhos publicados sobre desidratação osmótica faz referência à utilização de solução em excesso, embora na desidratação osmótica de maçã, CONWAY et al. (1983) testaram relações de volume entre a solução e o produto, encontrando que a melhor relação solução de açúcar/maçã foi de 4/1; valores mais altos dificultavam a medição das mudanças de concentração de açúcar e quando relações menores foram usadas, o processo de desidratação foi retardado.

NKETSIA-TABIRI & SEFA-DEDEH (1995) pesquisaram os efeitos das condições de salga e secagem sobre o conteúdo de umidade e sal e as características de textura, cor e aceitabilidade de tilápia salgada e seca. As variáveis estudadas foram: tempo de salga (0-24 h), tempo de secagem (6-20 h) e temperatura de secagem (40-60° C). Os pesquisadores determinaram tempos críticos de salga, nos quais a umidade foi a mínima.

No estudo da desidratação e salga de bacalhau por imersão em soluções concentradas de açúcar e sal, COLLIGNAN & RAOULT-WACK (1994) relataram que a influencia da temperatura na perda de água foi fraca, o que foi melhor demonstrado quando curtos períodos de tempo foram usados. Assim o uso de baixas temperaturas provou ser interessante, visto que limita ligeiramente a transferência de massa e melhora o tempo de vida útil do produto final.

#### 2.2.4 Atividade de Água

A atividade de água reflete o grau em que a água está ligada aos componentes do material, não encontrando-se disponível para as reações bioquímicas (ex. oxidação lipídica, reações enzimáticas, reações de Maillard, etc) e para o crescimento de

microrganismos. A atividade de água também é a medida da tendência da água para escapar do seu meio; esta tendência é chamada de fugacidade. A baixas pressões, como a pressão atmosférica, a fugacidade é medida experimentalmente pela pressão de vapor (MOTARJEMI, 1988). Assim, a atividade de água é definida como a razão entre as fugacidades da água na solução e da água pura na mesma temperatura e experimentalmente é obtida como a relação entre a pressão de vapor de água no material ( $p_w$ ) e a pressão de vapor de água pura ( $p_o$ ) na mesma temperatura.

$$a_w = \frac{f_w}{f_o} = \frac{p_w}{p_o} \quad (2.2.1)$$

A maioria dos alimentos frescos apresenta uma  $a_w$  superior a 0,98. Segundo LABUZA (1980) o crescimento de bactérias que influem na deterioração cessa em  $a_w$  inferiores a 0,90. A maioria das leveduras não cresce a  $a_w$  abaixo de 0,85 e os fungos em  $a_w$  abaixo de 0,70. Com poucas exceções, é possível afirmar que um alimento será estável, em relação à deterioração por microrganismos, quando  $a_w$  é inferior a 0,60. As reações químicas e enzimáticas, entretanto, prosseguem mesmo até  $a_w$  próximas de zero.

LEITÃO (1983) afirma que a grande maioria das bactérias deteriorantes do peixe salgado é inibida em valores de atividade de água próximos a 0,95. Em atividade de água igual a 0,92, praticamente todas as bactérias patogênicas são inibidas. Exceção se faz para *Staphylococcus aureus*, que pode se desenvolver em

valores de atividade de água de 0,83, porém, deixa de produzir enterotoxina em alimentos em atividade de água de 0,93 (TATINI, 1973).

## 2.3 CONSIDERAÇÕES DE EQUILÍBRIO

### 2.3.1 Relações de Equilíbrio

A determinação das condições de equilíbrio na salga de pescado é de grande importância. A partir de seu conhecimento pode-se determinar as condições finais do processo e também, quando utilizadas nas equações de difusão, prever, como no presente caso, a concentração do sal no músculo num determinado tempo.

As variáveis geralmente utilizadas para descrever as condições de equilíbrio são o potencial químico, o coeficiente de atividade, a concentração nas diferentes fases e o coeficiente de partição de um ou mais componentes integrantes do sistema em estudo (DEL VALLE & NICKERSON, 1967a).

Cada substância é caracterizada, sob o ponto de vista termodinâmico, por sua energia interna, que é a soma da energia de todas as moléculas e da energia das interações. A mudança de energia interna das substâncias num sistema, causada pela mudança de sua concentração, por mol, é chamada de potencial químico e é expresso pela equação:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial C_i} \right|_{s,V,C_j} \quad (3.1)$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico da espécie  $i$ ;  $U$  é a energia interna;  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$ ;  $S$  é a entropia,  $V$  é o volume e  $C_j$  a concentração da espécie  $j$ .

A interação de um sistema com seus arredores ou com outro sistema se manifesta pela troca de energia, a qual ocorre até que o estado de equilíbrio é alcançado; neste, o potencial químico do sistema e seu entorno são iguais. Por outro lado, também de acordo com a definição termodinâmica do sistema em equilíbrio, o estado de equilíbrio é alcançado quando o potencial químico de um dos componentes é o mesmo em todas as fases presentes no sistema. Assim para a água tem-se que:

$$\mu_w \Big|_{\substack{\text{solução} \\ \text{osmótica}}} = \mu_w \Big|_{\substack{\text{líquido no} \\ \text{alimento}}} \quad (2.3.2)$$

onde os potenciais químicos podem ser expressos como:

$$\mu_w = RT \ln a_w + V dP + V \psi \quad (2.3.3)$$

onde  $R$  é a constante dos gases;  $T$ , temperatura absoluta;  $a_w$ , atividade de água;  $V$ , volume;  $P$ , pressão e  $\psi$ , potencial da matriz, que inclui forças capilares, forças de adsorção e hidratação, sendo que este potencial torna-se mais importante quando o conteúdo de umidade é baixo.

Considerando que, no equilíbrio, na desidratação osmótica não existem gradientes de pressão e desprezando o potencial da matriz,  $\psi$ , as condições de equilíbrio serão alcançadas quando:

$$a_w \Big|_{\substack{\text{solucao} \\ \text{osmotica}}} = a_w \Big|_{\substack{\text{liquido no} \\ \text{alimento}}} \quad (2.3.4)$$

### 2.3.2 Coeficiente de Partição de Equilíbrio

O Coeficiente de Partição é expresso, algumas vezes, como o quociente entre a concentração do soluto no sólido (por unidade de volume) e a concentração do soluto na solução (por unidade de volume da solução),  $m$  (moles ou g do soluto/cm<sup>3</sup> do sólido dividido por moles ou g do soluto/cm<sup>3</sup> da solução); outras vezes é definido como a razão entre a concentração do soluto no sólido por unidade de volume da água contida no sólido e a concentração do soluto por unidade de volume da água presente na solução,  $m_1$  (moles de soluto/litro da água presente dividido por moles de soluto/litro da água na solução).

No equilíbrio, os valores de  $m_1$ , tem-se verificado para peixe, são próximos da unidade indicando que quase a totalidade da água no tecido muscular está disponível para ser utilizada como disolvente da sal. Os valores de  $m$  são, geralmente, diferentes de um e são utilizados, entre outros, na solução de modelos de difusão que envolvem diferentes fases.

WANG & SASTRY (1993) obtém o valor de  $m$  a partir da seguinte relação:

$$C_{\text{ssoluo}} = m C_{\text{ssólido}} \quad 2.3.5$$

onde  $C_{\text{solucao}}$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$  da solução) e  $C_{\text{sólido}}$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$  do sólido) são as concentrações de equilíbrio do soluto no líquido e no sólido, respectivamente.

## 2.4 MODELOS MATEMÁTICOS DE DIFUSÃO DE SOLUTOS

### 2.4.1 Equação da Difusão.

A difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte de um sistema a outra como resultado de movimentos aleatórios das moléculas (CRANK, 1975). De acordo com a termodinâmica, todos os sistemas tendem a alcançar o equilíbrio e este é caracterizado pela igualdade nos potenciais químicos; assim um gradiente no potencial químico causará um movimento molecular desde o mais alto potencial químico até o mais baixo (ROQUES, 1987; MOTARJEMI, 1988).

Na realidade, em alimentos, a difusão ocorre principalmente num estado não estável em sistemas altamente heterogêneos de diferentes tipos de células, mas normalmente considera-se que a transferência é unidimensional. Esta consideração é corrigida pelo uso da difusividade efetiva (STAHL & LONCIN, 1979).

A lei de Fick expressa em termos da densidade de fluxo de massa,  $\mathbf{n}_A$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), em coordenadas estacionárias (BIRD, 1960) é apresentada na Equação 2.4.1 :

$$\mathbf{n}_A = -\rho \mathbf{D}_{AB} \nabla \omega_A + \omega_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) \quad (2.4.1)$$

Esta equação indica que a densidade de fluxo de massa,  $\mathbf{n}_A$ , com relação a um eixo de coordenadas estacionárias, é a resultante de duas magnitudes vetoriais: o vetor  $\omega_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B)$ , que é a densidade de fluxo de massa de A resultante do movimento global do fluido, e o vetor  $-\rho \mathbf{D}_{AB} \nabla \omega_A$ , que é a densidade de fluxo de massa resultante da difusão superposta ao fluxo global.

Supondo que o transporte de massa de A ocorre principalmente pelo processo de difusão e não existindo transporte de massa por convecção em corpos sólidos, nem em líquidos estacionários, a equação (2.3.1) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\mathbf{n}_A = -\rho \mathbf{D}_{AB} \nabla \omega_A \quad (2.4.2)$$

Aplicando a lei de conservação da massa para a espécie A, num elemento de volume fixo  $\Delta x \Delta y \Delta z$  através do qual o componente A está fluindo, escrevendo o balanço completo de matéria, dividindo por  $\Delta x \Delta y \Delta z$  e fazendo tender a zero o elemento de volume, supondo que não ocorrem reações químicas simultâneas, obtém-se a equação de continuidade:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left( \frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right) = 0 \quad (2.4.3)$$

Que escrita em notação vetorial apresenta-se a seguir:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{n}_A) = 0 \quad (2.4.4)$$

A substituição da equação (2.4.2) na equação (2.4.4) e a suposição que a densidade,  $\rho$ , e a difusividade,  $D_{AB}$ , são constantes, produz:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (2.4.5)$$

a qual é chamada Equação de Difusão.

Como os alimentos geralmente tem composição heterogênea, o termo  $D_{AB}$  na equação (2.4.5) pode ser substituído pelo termo de difusividade aparente ou efetiva ( $D_{ap}$  ou  $D_{eff}$ ) sem significado físico, mas que inclui os fatores estruturais (ROQUES, 1987; MOYNE et al., 1987). STAHL & LONCIN (1979) constataram que, em produtos alimentícios sólidos, com estrutura heterogênea moderada, o fenômeno da difusão pode ser estimado utilizando-se a difusividade efetiva.

Várias técnicas experimentais e tratamentos matemáticos onde são envolvidas condições idealizadas tem sido propostos para estudar a difusão de solutos em alimentos, e obter os coeficientes de difusão efetiva nestes. Estas, considerando as condições da solução osmótica, podem ser classificadas em: a) modelos empíricos ou teóricos que utilizam volume de solução em excesso, para garantir que a concentração na solução permaneça constante e b) modelos que utilizam volumes pequenos de solução, onde a concentração desta não permanece constante.

### 2.4.2 Modelos de Difusão com Volume da Solução em Excesso

MAURO (1992), estudou a difusão de açúcar na desidratação osmótica de *Banana nanica*, utilizando a equação de Fick, considerando as amostras como cilindro finito, em regime transiente, unidimensional e com concentração da solução constante, além disto utilizou uma equação empírica, Equação (2.4.6), que correlacionou também satisfatoriamente os dados de desidratação osmótica obtidos.

$$Z = B_1 e^{-B_2 t} \quad (2.4.6)$$

onde  $Z$  é a concentração média adimensional,  $B_1$  e  $B_2$  são constantes.

ZUGARRAMURDI & LUPIN (1977) postularam um modelo para a variação do conteúdo de sal, água e peso até o equilíbrio, obtendo, segundo os autores, uma aceitável concordância teórica-experimental. O modelo proposto para a variação do conteúdo de sal (g de sal em um momento dado/(massa total - massa de água - massa de sal)), é mostrado a seguir:

$$c = c_0 e^{-k_s t} + c_\infty (1 - e^{-k_s t}) \quad (2.4.7)$$

onde  $c$  é o conteúdo de sal no tempo  $t$ ;  $c_0$  é o conteúdo de sal no tempo 0;  $c_\infty$  é o conteúdo de sal no equilíbrio e  $k_s$  é um parâmetro que involucra o coeficiente de difusividade. Modelos similares para o teor de umidade e perda de peso foram fornecidos.

A Eq. 2.4.7 é similar à Eq. 2.4.6 com a vantagem que apresentada desta forma permite, mediante ajuste não linear, obter o valor da concentração de sal de

equilíbrio; embora ambas as equações são simplificações da Eq. 2.4.8 e, portanto, o coeficiente de difusão através delas obtido envolve maior erro.

No estudo da salga de peixe cauda amarela “yellowtail”, com peso individual de 59 - 76 g e o comprimento de 17 - 20 cm, BERHIMPON et al. (1991) avaliaram a equação postulada por ZUGARRAMURDI & LUPIN (1977) para diferentes concentrações de salmoura (5, 10, 15 e 21 % p/p), corte (inteiro, cortado longitudinalmente ao longo da coluna e filés) e temperatura (25 e 35 °C). Os autores encontraram boa correlação com os dados experimentais.

BARONI (1997) e NEVES (1998) utilizaram a solução analítica desenvolvida por CRANK (1975) (Eq. 2.4.8) para placa plana infinita, transferência de massa unidirecional, concentração da solução circundante constante e resistência externa à transferência de massa desprezível, para a determinação da difusividade efetiva de sal em cebola e carne bovina salgada, respectivamente. As difusividades efetivas obtidas pelas autoras foram semelhantes aos de alimentos desidratados osmoticamente relatados pela literatura. A desvantagem do fato é o uso de grandes volumes de solução.

$$\frac{c_{so} - c_{st}}{c_{so} - c_{s\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{\left( \frac{-D_{ef}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right)} \quad (2.4.8)$$

### 2.4.3 Modelos de Difusão com Volume de Solução Limitado.

A difusão do soluto, no sólido, a partir de uma solução bem agitada de volume limitado é explicado por CRANK (1975) da seguinte maneira: se uma placa plana é suspensa num volume limitado de solução, a concentração de soluto na solução diminui quando o soluto entra na placa. Isto favorece o controle do processo de difusão do soluto dentro da placa, que pode ser feito através de medidas na solução desidratante, podendo dispensar-se as análises a realizar no sólido. Se a solução foi agitada a concentração na solução depende apenas do tempo. O problema geral é estabelecido matematicamente por CRANK (1975), supondo que uma placa infinita de material uniforme de espessura  $2l$  é colocada numa solução e que o soluto penetra na placa por difusão. A placa ocupa o espaço  $-l \leq x \leq l$ , desde que a solução é de volume limitado ocupa o espaço  $-l - a \leq x \leq -l$ ,  $l \leq x \leq l + a$ . A concentração do soluto na solução,  $C(t)$ , é sempre uniforme e é inicialmente  $C_0$ , a placa inicialmente é livre de soluto,  $C(x, 0) = 0$ . O fenômeno é representado pela equação de difusão, unidirecional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4.9)$$

A equação (2.4.9) é resolvida com as seguintes condições de contorno:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad x = 0, \quad t > 0$$

$$\alpha l \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad x = \pm l, \quad t > 0$$

A última condição de contorno expressa o fato de que a velocidade com que o soluto sai da solução é sempre igual à velocidade que entra na placa através da superfície  $x = \pm l$ .  $\alpha$  é a relação de volumes efetivos:  $\alpha = m L/F$ ;  $L$  e  $F$  são os volumes da solução e da placa, respectivamente. Como a concentração do soluto na superfície da placa é diferente da solução, existe um fator ou coeficiente de partição,  $m$ , tal que a concentração na solução é  $m$  vezes a concentração na superfície da placa.

Da solução analítica deste problema obtém-se (CRANK, 1975):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-D_{\text{eff}} q_n^2 t / l^2) \quad (2.4.10)$$

onde  $M_t$  é a quantidade total do soluto difundida para a placa ao tempo  $t$ ,  $M_\infty$  é a quantidade correspondente ao tempo infinito,  $D_{\text{eff}}$  é o coeficiente de difusão efetivo,  $l$  é a metade da espessura e  $q_n$  são as raízes positivas diferentes de zero da relação:

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (2.4.11)$$

A Equação 2.4.10 tem sido utilizada por alguns autores. WANG & SASTRY (1993) no estudo da desidratação osmótica de batata, obtiveram os coeficientes de difusão aparente de sal, para cinco níveis de concentração de salmoura (1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5% e 3,0% p/v), além de estudar a influência da concentração de cloreto de sódio nas em amostras cilíndricas de batata, de 3,5 cm de comprimento e 2,35 cm de diâmetro. Os autores encontraram boa correlação desta com os dados experimentais

Na desidratação osmótica de maçã, CONWAY et al. (1983), utilizaram a Equação 2.4.10, encontrando uma alta correlação com os dados experimentais.

Outros autores como BERISTAIN et al., em 1990 estudaram o efeito da temperatura (30, 40 e 50 °C) e da concentração de sacarose ( 50, 60 e 70 °Brix ) na desidratação osmótica de fatias de abacaxi, com uma relação fruta/solução de sacarose igual a 1/4. Esses autores usaram, também, a Equação 2.4.10, que apresentou boa correlação, quando a concentração da solução foi de 50 °Brix. No entanto, consideráveis desvios apresentaram-se quando soluções de 60 e 70 °Brix foram utilizadas; isto porque a equação foi deduzida para sistemas agitados (concentração uniforme) e seus experimentos foram feitos em sistema sem agitação.

ZORRILLA & RUBIOLO, em 1991, determinaram a concentração média de cloreto de sódio em um cilindro finito de queijo, para diferentes relações de volume de salmoura e sólido durante a salga; as autoras utilizaram a solução para difusão num sólido (cilindro finito), dadas por CRANK (1975). Os resultados experimentais foram preditos pelo modelo matemático proposto, com erros menores de 10 %.

Equações simples de dois parâmetros, obtidas a partir de balanços de massa foram desenvolvidas por AZUARA et al., (1992) para predizer a cinética da desidratação osmótica e o ponto de equilíbrio final. Os autores basearam suas deduções na existência de uma relação inversa entre a fração de perda de água (soluto ganho) num tempo  $t$  e a fração de água (soluto) que pode ser difundida para fora (penetrar no sólido). A constante de proporcionalidade é por sua vez função do tempo e da velocidade de perda de água (ganho de soluto). Como pode ser observado as equações obtidas não consideram as condições de seu entorno, podendo ser

aplicadas tanto para concentrações da solução constante ou não. O modelo foi testado usando dados cinéticos de dez experimentos diferentes e conseguiu prever a perda de água e o ganho de sólidos em longos períodos de processo. O ponto de equilíbrio final foi estimado usando dados obtidos durante períodos relativamente curtos de tempo. As equações desenvolvidas por estes pesquisadores foram:

$$P_{at} = \frac{A_1 t (P_{a\infty})}{1 + A_1 t} \quad (2.4.12)$$

$$G_{st} = \frac{A_2 t (G_{s\infty})}{1 + A_2 t} \quad (2.4.13)$$

onde  $P_{at}$  é a fração de água perdida pelo alimento no tempo  $t$ ;  $P_{a\infty}$  é a fração de água perdida pelo alimento no equilíbrio;  $G_{st}$  é a fração de sólidos ganhos pelo alimento no tempo  $t$  e  $G_{s\infty}$  é a fração de sólidos no equilíbrio ganhos pelo alimento;  $A_1$ ,  $A_2$  são constantes.

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo, centrado na difusão de cloreto de sódio no músculo de tilápia durante o processo de salga úmida utilizando-se volumes limitados de salmoura, foi desenvolvido experimentalmente no Laboratório de Engenharia de Processos do Departamento de Engenharia de Alimentos da FEA/UNICAMP.

#### 3.1 MATERIAIS

O material utilizado neste trabalho, consistiu de filé de tilápia da espécie *Oreochromis niloticus*. Os peixes inteiros foram adquiridos no mercado municipal de Campinas, de um só fornecedor para diminuir a variabilidade da matéria prima, devidamente acondicionados em gelo imediatamente após a captura até a sua utilização. O pescado foi utilizado no máximo 20 horas depois da captura. Para cada ensaio, a tilápia foi avaliada, em primeiro lugar, quanto às características físicas, como tamanho e peso, e depois quanto às características químicas.

Como agente osmótico foram utilizadas soluções de cloreto de sódio, a diferentes concentrações. O cloreto de sódio utilizado foi de grau alimentar, os outros reagentes, utilizados para as determinações de conteúdo de cloreto de sódio, proteínas e lipídeos, foram de grau analítico (p.a.).

## 3.2 MÉTODOS ASSOCIADOS AO PROCESSO

### 3.2.1 Preparo da Matéria Prima e da Salmoura.

Os filés de tilápia foram obtidos mediante a seguinte seqüência: lavagem, evisceração, corte em filés, eliminação da pele e espinhas da zona ventral, lavagem, e resfriamento com adição de gelo.

As salmouras foram preparadas por dissolução da quantidade requerida de NaCl em água destilada. As concentrações de cloreto de sódio na salmoura utilizadas foram 20, 23 e 26 gramas de NaCl/100 gramas de salmoura.

Antes do processo de salga, foram determinadas as densidades do filé e da salmoura. A espessura média dos filés foi obtida através da determinação do volume, pelo conhecimento de seu peso e da sua densidade, e da medição da área dos filés, que foram desenhados sobre papel sulfite branco antes do processo, utilizando um planímetro. Para cada experimento, a espessura média foi determinada a partir das medidas das áreas de aproximadamente 15 filés.

### 3.2.2 Salga Úmida.

Inicialmente os filés e a salmoura foram condicionados à temperatura do experimento. Em seguida, de dois a três filés foram secos em papel absorvente, pesados, identificados e colocados em frascos de 500 ml juntamente com a salmoura na temperatura, concentração e volume correspondentes ao experimento, cujo detalhamento pode ser encontrado nas Tabelas 3.2.1 e 3.2.2

---

Considerando-se cada frasco com salmoura e filé, como um mini-sistema, utilizaram-se de 8 a 12 mini-sistemas por ensaio, os que foram colocados em um banho termostático agitado a diferentes tempos preestabelecidos até 24 horas. Os mini-sistemas foram formados com a finalidade de se obter as relações preestabelecidas de volumes entre a salmoura e o filé, sem ser modificadas durante a tomada das amostras.

Passado o tempo, o mini-sistema foi retirado do banho, a salmoura foi drenada e pesada. Os filés foram secos em papel absorvente para a remoção da solução em excesso, novamente pesados e finalmente triturados e homogeneizados num processador marca Walita.

Dos filés triturados, se tomaram duas alíquotas para a determinação de atividade de água, realizando-se de duas a três leituras por cada alíquota; três alíquotas para a determinação do teor de umidade e duas alíquotas para a determinação do conteúdo de cloreto de sódio, sendo cada uma titulada por duplicata.

Da mesma maneira, para cada tempo, tomaram-se duas alíquotas da salmoura drenada para a determinação de atividade de água, realizando-se três leituras por amostra, e para a determinação do conteúdo de cloreto de sódio, tomaram-se duas alíquotas, sendo cada uma titulada por duplicata.

A determinação da perda de peso em relação à massa inicial dos filés, foi feita pela pesagem dos filés antes e depois do processo e calculada através da equação a seguir:

$$PP = \frac{M_i - M_t}{M_i} \times 100 \quad (3.1)$$

onde  $M_i$  é a massa inicial dos filés e  $M_t$  é a massa dos filés no tempo  $t$ .

### 3.2.3 Determinação da massa específica.

A massa específica do filé fresco foi obtida pelo método de deslocamento e a densidade da salmoura foi obtida pelo método do picnômetro, segundo os procedimentos indicados por MOHSENIN (1986). As determinações foram feitas em triplicata.

A determinação da massa específica do filé submetido ao processo de salga úmida nas condições de equilíbrio, foi realizada através da correlação dos valores experimentais de massa específica, obtidos a diferentes tempos e utilizando o método de picnômetro com tolueno (MOHSENIN, 1986), com os seus teores de umidade. Dados de densidade da salmoura utilizada no processo, foram correlacionados com os seus conteúdos de NaCl. A partir destas correlações, foram interpolados ou extrapolados os valores das massas específicas nas condições de equilíbrio.

### 3.2.4 Determinação da Atividade de Água e da Atividade de Água de Equilíbrio.

A atividade de água foi determinada com o equipamento Aqualab CX-2T (Decagon, USA) do Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) do Departamento de Engenharia de Alimentos - UNICAMP, higrômetro eletrônico cujo princípio de

operação baseia-se na medida do ponto de orvalho das amostras, acoplado a um banho termostático a 25 °C, com um erro de  $\pm 0,003$  unidades. As amostras foram colocadas em placas de plástico herméticas (cápsulas) e mantidas em geladeira por um período de 24 horas, para que se atingisse o equilíbrio.

A atividade de água de equilíbrio no filé, foi obtida de duas maneiras: (a) por comparação com a atividade de água na salmoura, considerando-se o equilíbrio quando os seus valores iguaram-se. (b) por extrapolação dos pontos experimentais ( $a_{wt}$ ), graficados em função do tempo (t), através da Equação 3.2, utilizando-se o software Origin® 4.0.

$$Y_t = P_1 + P_2 \times \exp(-t / P_3) + P_4 \times \exp(-t / P_5) \quad (3.2)$$

onde  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  e  $P_5$ , são os parâmetros da equação

### 3.2.5 Determinação da Umidade de Equilíbrio.

As umidades de equilíbrio ( $X_{w\infty}$ , g H<sub>2</sub>O/100g, b.u.), foram obtidas por extrapolação dos pontos experimentais ( $X_{wt}$ , g H<sub>2</sub>O/100g, b.u) graficados em função do tempo (t), através da uma equação similar à Equação 3.2, utilizando-se o software Origin® 4.0.

### 3.2.6 Determinação do Conteúdo de NaCl de Equilíbrio

Para os ensaios realizados a 20°C, o conteúdo de cloreto de sódio de equilíbrio (g/100g, b.u.) foram obtidos, pelo ajuste aos dados experimentais da equação de desenvolvida por AZUARA (1992) e modificada para conteúdo de NaCl:

$$c_{sft} = \frac{B_1 t (c_{sf\infty})}{1 + B_1 t} \quad (3.3)$$

onde:  $c_{sft}$  é o conteúdo de sal do sal no filé no tempo  $t$ ;  $c_{sf\infty}$  é o conteúdo do sal no equilíbrio e  $B_1$  é uma constante.

Para os ensaios realizados às temperaturas de 10 e 15°C, as concentrações de cloreto de sódio (g/100g, b.u.) de equilíbrio foram obtidas através do ajuste da Equação 3.2 aos dados experimentais.

### 3.2.7 Determinação dos Coeficientes de Partição de Equilíbrio

Para a determinação dos coeficientes de partição de equilíbrio ( $m$ ) de cloreto de sódio entre os filés e a salmoura, baseados na concentração por volume do filé e da salmoura,  $m$ , as densidades do filé e da salmoura nas condições de equilíbrio foram determinadas, segundo o explicado no tópico 3.2.3.

Assim, os valores dos coeficientes de partição de equilíbrio foram calculados como se segue:

$$m = \frac{C_{\infty\text{sol}}}{C_{\infty\text{sf}}} \quad (3.4)$$

onde: 
$$C_{\infty sf} = \frac{\text{g NaCl}}{\text{g total}} \times \text{densidade file} = \text{g NaCl} / \text{cm}^3$$

e 
$$C_{\infty sol} = \frac{\text{g NaCl}}{\text{g total}} \times \text{densidade salm.} = \text{g NaCl} / \text{cm}^3$$

Os coeficientes de partição de equilíbrio de cloreto de sódio entre os filés e a salmoura baseados na concentração de NaCl em moles/litro de água presente no tecido muscular e na salmoura ( $m_1$ ), foram obtidos como segue:

$$m_1 = \frac{\text{moles NaCl} / \text{litro ( no file )}}{\text{moles NaCl} / \text{litro (na salmoura)}} = \frac{C_{\infty sf}}{C_{\infty sol}} \quad (3.5)$$

onde: 
$$C_{\infty sf} = \frac{\text{g NaCl} / (\text{g totais} - \text{g NaCl} - \text{g H}_2\text{O})}{\text{g H}_2\text{O} / (\text{g totais} - \text{g NaCl} - \text{g H}_2\text{O})} \times \frac{1000}{58,44}$$

e 
$$C_{\infty sol} = \frac{\text{g NaCl}}{\text{g H}_2\text{O}} \times \frac{1000 \text{ g} / \text{l}}{58,44 \text{ g} / \text{mol NaCl}}$$

### 3.2.8 Determinação da Difusividade Efetiva

Os coeficientes de difusão efetivo do sal na salga úmida foram calculados através da solução analítica desenvolvida por CRANK (1975), para pequenos volumes de solução, considerando-se a geometria de placa plana infinita, transferência de massa unidirecional e resistência externa a transferência de massa desprezível, Equação 2.4.10.

Os valores de  $q_n$ , para os distintos valores de  $\alpha$  foram estimados das equações de ajuste ( $q_n$  como função de  $\alpha$ ) aos dados da Tabela no Apêndice I, onde também são apresentadas as equações.

O coeficiente de difusão aparente foi obtido pelo ajuste da Equação 2.4.10 para os seis primeiros termos da série, usando-se o software Statistica®.

O fluxograma contendo a seqüência das etapas para a determinação da difusividade aparente do sal no músculo de tilápia, apresenta-se a seguir:

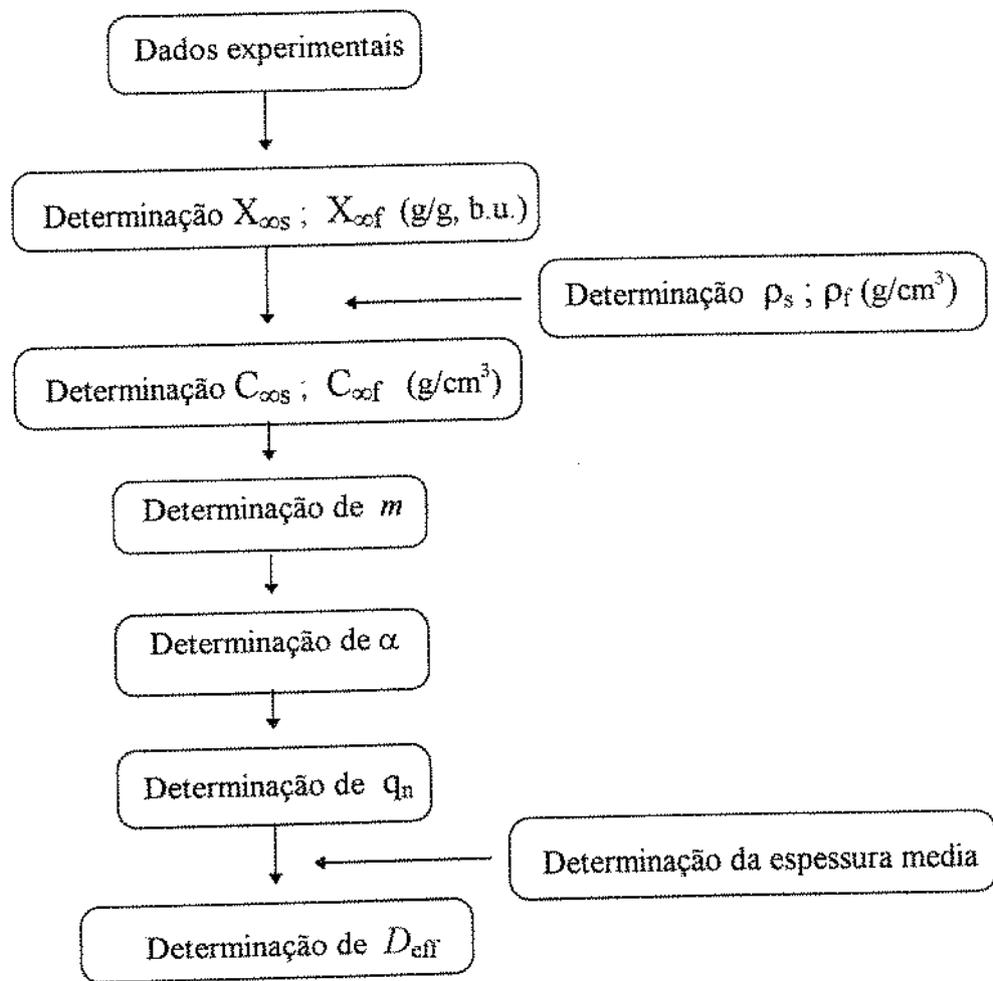


FIGURA 3.1. Fluxograma da seqüência de cálculo utilizada para a determinação da difusividade efetiva

### 3.2.9 Métodos Analíticos

O teor de umidade foi determinado colocando-se as amostras em placas de petri e em estufa de convecção forçada à temperatura de 105 °C até atingir peso constante, de acordo com LANARA (1981).

O conteúdo de cloreto de sódio foi determinado através da quantificação de íons  $\text{Cl}^-$ , seguindo-se o método de titulação direta com  $\text{AgNO}_3$  utilizando  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador, Método de Mohr modificado pelo Laboratório de carnes do DTA-UNICAMP, (Neves, 1998).

O conteúdo de proteínas, lipídios e cinzas, foram obtidos de acordo com AOAC (1975), PEARSON (1976) e BLIGH & DYER (1959), respectivamente (Apêndice III).

### 3.2.10 Planejamento experimental.

A vantagem de um planejamento fatorial completo com três níveis é que podem ser analisados com clareza, através da superfície de resposta gerada, os efeitos principais e os efeitos das interações, mas quando são envolvidas muitas variáveis o grande número de ensaios resulta numa desvantagem. Por outro lado é possível realizar uma boa análise de um processo através de um planejamento fatorial de dois níveis considerando ensaios no ponto central. No presente trabalho utilizaram-se dois tipos de planejamentos visando a obter uma boa informação sobre a influência das variáveis em estudo.

Os planejamentos realizados foram:

A) Um planejamento fatorial completo com dois fatores e três níveis ( $3^2$ ), totalizando 9 ensaios, com a finalidade de avaliar o efeito das concentrações e as relações de volume de filé/salmoura à temperatura de 20°C (Tabela 3.2.1) sobre a atividade de água, umidade, conteúdo de NaCl, coeficiente de partição e coeficiente de difusão efetivo.

As variáveis de entrada foram:

Concentração inicial de NaCl na salmoura (CSI) : 20, 23 e 26 % p/p  
 Relação de volume filé/salmoura,  $R(V_f/V_s)$  : 1/3, 1/4 e 1/5

B) Um planejamento fatorial, 3 fatores, dois níveis ( $2^3$ ), totalizando 11 ensaios (8 ensaios com as diferentes combinações mais 3 no ponto central), com a finalidade de avaliar o efeito conjunto da temperatura, concentração e da relação de volumes filé/salmoura.

As variáveis de entrada foram:

Temperatura (T) : 10 - 20° C  
 Concentração inicial de NaCl na salmoura (CSI) : 20 - 26 % p/p  
 Relação de volume filé/salmoura  $R(V_f/V_s)$  : 1/3 - 1/5

As variáveis dependentes foram perda de peso, conteúdo de umidade, conteúdo de sal, atividade de água, coeficiente de partição ou fator de partição e difusividade efetiva. Na tabela 3.2.2, apresenta-se o planejamento experimental.

Tabela 3.2.1 Planejamento Fatorial completo  $3^2$ 

Experimento	CSI	R ( $V_f/V_s$ )
1	(-1)20	(-1)1/3
2	(0)23	(-1)1/3
3	(+1)26	(-1)1/3
4	(-1)20	(0)1/4
5	(0)23	(0)1/4
6	(+1)26	(0)1/4
7	(-1)20	(+1)1/5
8	(0)23	(+1)1/5
9	(+1)26	(+1)1/5

Tabela 3.2.2 Planejamento Fatorial completo  $2^3$  com 3 repetições no ponto central

Experimento	T	CSI	R ( $V_f/V_s$ )
1	10 (-1)	20 (-1)	1/3 (-1)
2	20 (+1)	20 (-1)	1/3 (-1)
3	10 (-1)	26 (+1)	1/3 (-1)
4	20 (+1)	26 (+1)	1/3 (-1)
5	10 (-1)	20 (-1)	1/5 (+1)
6	20 (+1)	20 (-1)	1/5 (+1)
7	10 (-1)	26 (+1)	1/5 (+1)
8	20 (+1)	26 (+1)	1/5 (+1)
9	15 (0)	23 (0)	1/4 (0)
10	15 (0)	23 (0)	1/4 (0)
11	15 (0)	23 (0)	1/4 (0)

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo da difusão de cloreto de sódio no músculo de peixe durante o processo de salga úmida avaliaram-se o efeito da concentração inicial da salmoura, da temperatura e da relação de volumes filés/salmoura sobre a atividade de água, perda de peso, umidade, conteúdo de cloreto de sódio no músculo, coeficiente de partição e difusividade. De modo geral, observou-se um acentuado efeito da concentração inicial da salmoura em todos os casos, a temperatura teve influência significativa nas diferentes taxas calculadas e na difusividade efetiva, enquanto as relações de volume de filé/volume de salmoura mostraram efeito moderado em alguns casos e não significativo em outros.

Os resultados são apresentados e discutidos em detalhe nos itens seguintes, subdivididos em duas partes: 1) Estudo do efeito da concentração inicial da salmoura (CSI) e da relação de volumes ( $V_f/V_s$ ) à temperatura de 20°C e 2) Estudo do efeito conjunto da temperatura (T), concentração inicial da salmoura (CSI) e da relação de volumes ( $V_f/V_s$ ).

#### 4.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MASSA ESPECÍFICA DO FILÉ DE TILÁPIA

As características físicas da tilápia utilizada no presente trabalho foram: comprimento na faixa de 16-19 cm e peso individual na faixa de 83-110 g. A espessura média dos filés esteve compreendida na faixa de 0,55-0,63 cm.

Os resultados da composição proximal dos filés utilizados foram: umidade, 81 - 82,6 % ; proteína, 16,1 - 17,1 %; lipídios, 0,50 - 0,77 % e cinzas, 0,74 - 0,98 %. Estes resultados são diferentes dos relatados por alguns autores (Tabela 2.2), embora isto seja explicado pelo fato de que os valores mostrados na mencionada tabela são referidos ao peixe inteiro, enquanto no presente caso, os valores são referidos a filé sem pele.

Os resultados refletem que a composição química dos filés de tilápia utilizados são variáveis. De acordo com STANSBY (1962), BERTULLO (1975) estas variações devem-se ao tipo de alimentação, época do ano, grau de maturação gonadal, sexo, etc.

A massa específica do filé de tilápia fresca foi obtida, para cada ensaio, pelo método descrito no capítulo anterior, apresentando valores que flutuaram entre 1,065 e 1,0687 g/cm<sup>3</sup>. Estes resultados estão de acordo com o relato de ZAITZEV et al. (1969) que estabeleceu como faixa de variações para as diferentes espécies de pescado desde 1,05 até 1,08 g/cm<sup>3</sup>, através de medidas experimentais encontradas na literatura.

Os valores da massa específica no músculo de tilápia, submetida ao processo de salga, graficada em função da umidade são mostrados na Fig. 4.1. Na figura observa-

se que a densidade do filé aumenta com a diminuição de umidade. PINTO (1996), no estudo de secagem de filé de pescado, encontrou menor variação da densidade, para a faixa de umidade da Fig. 4.1, isto poderia ser devido a que no presente caso a perda de umidade vai acompanhada de ganho de sal.

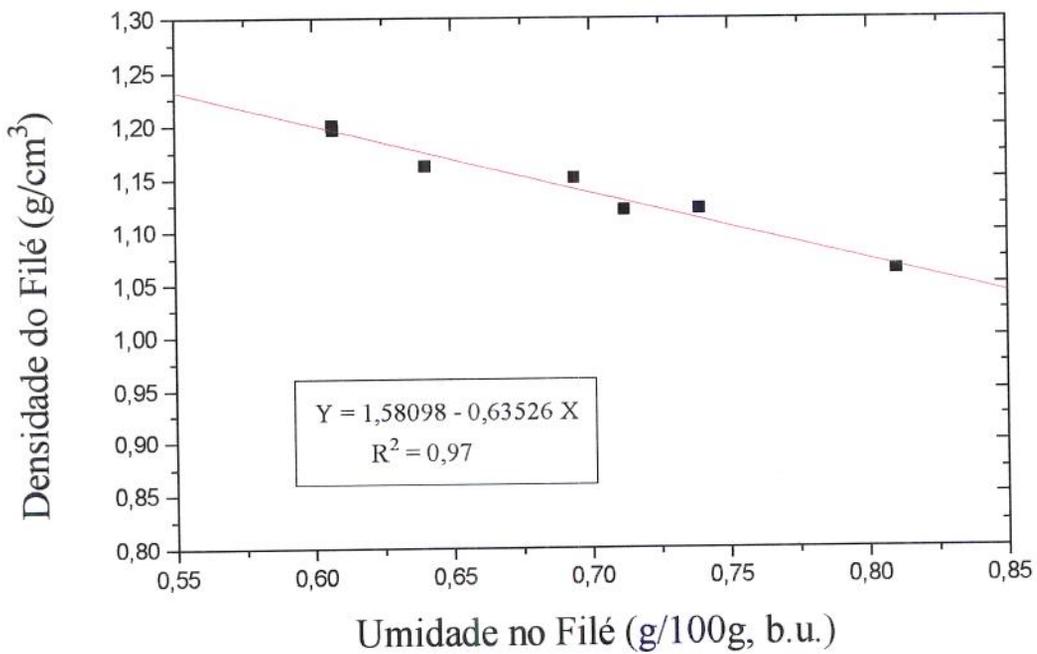


FIGURA 4.1. Densidade do filé em função da sua umidade.

## 4.2 ATIVIDADE DE ÁGUA

### 4.2.1 Efeito da CSI e $R (V_f/V_s)$ à Temperatura de 20 °C. Primeiro Planejamento

A evolução da atividade de água ( $a_w$ ) nos filés à temperatura de 20°C pode ser observada na Fig. 4.2, nesta aprecia-se que a atividade de água decresce com o tempo até manter-se constante e, para um tempo fixo, decresce com o aumento da concentração inicial da salmoura e com os maiores volumes de salmoura, relativos ao volume do filé, utilizados.

Na Figura 4.2 é possível observar altas taxas de redução de  $a_w$  no início do processo, decrescendo gradualmente com o tempo. As taxas mais elevadas durante as primeiras horas do processo são devidas à grande força motriz (diferença de pressões osmóticas) existente entre a solução interna no músculo e a solução hipertônica (LAZARIDES, 1995).

Na Figura 4.2, em relação às taxas de  $a_w$ , o processo pode ser dividido em duas zonas, claramente diferenciadas, uma zona de altas taxas, que vai até aproximadamente 300 minutos para o primeiro experimento (CSI=20%;  $V_f/V_s=1/3$ ) e 400 minutos para o último experimento (CSI=26%;  $V_f/V_s=1/5$ ); e uma segunda zona, onde as taxas de redução de atividade de água diminuem tendendo para valores constantes.

É importante ressaltar a conveniência de parar o processo no final da primeira, considerando as baixas taxas de redução de atividade de água na segunda zona.

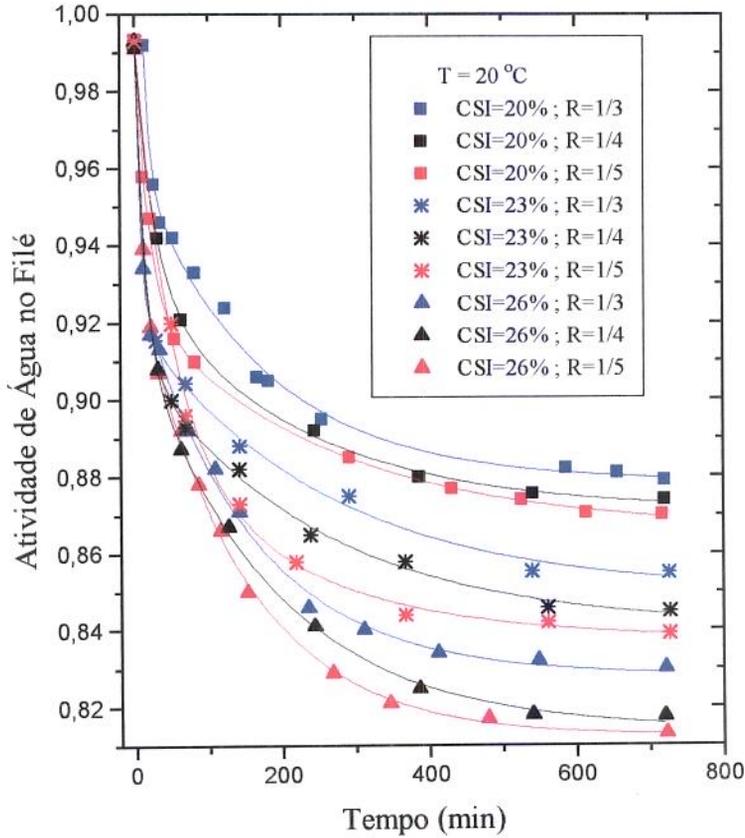


FIGURA 4.2. Atividade de água no filé em função do tempo à T=20°C.

A Figura 4.3 mostra a variação da atividade de água do filé juntamente com a da salmoura. Nela pode-se apreciar que as atividades de água chegam a se igualar, este comportamento é reproduzido nos ensaios restantes (Apêndice II). Considerando que o equilíbrio é alcançado quando as atividades de água no sólido e na solução osmótica são iguais; foram denominadas  $a_w$  de equilíbrio experimentais, quando as leituras para o filé e a salmoura foram iguais. Estas podem ser analisadas na Tabela 4.1.

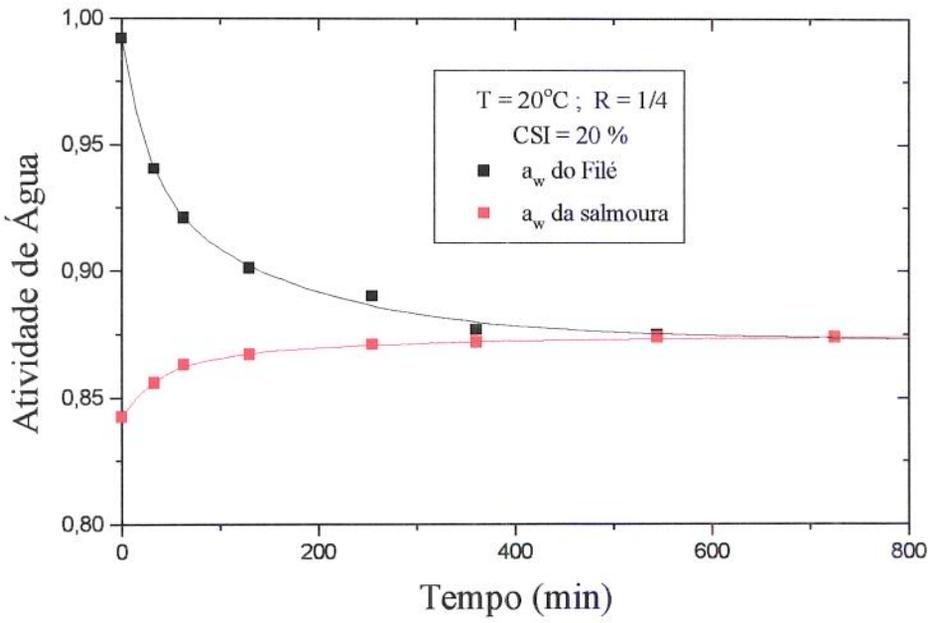


FIGURA 4.3. Atividade de água no filé e na salmoura em função do tempo. Primeiro planejamento

TABELA 4.1. Atividade de Água de Equilíbrio. Primeiro planejamento

CSI de NaCl na salmoura	R. de volume salmoura:filé	$a_w$ de equilíbrio
20	1/3	0,879
	1/4	0,873
	1/5	0,869
23	1/3	0,856
	1/4	0,844
	1/5	0,838
26	1/3	0,829
	1/4	0,813
	1/5	0,812

A atividade de água no equilíbrio, para todos os experimentos pode ser observada na Tabela 4.1. Estes valores variam desde 0,879, para o ensaio com menor CSI (20%) e  $V_f/V_s$  (1/3), até 0,812 unidades de atividade de água para o ensaio com maior CSI (26%) e  $V_f/V_s$  (1/5). Esses resultados são coerentes com os encontrados por BERAQUET et al. (1983) na salga de cavalinha (*Scomber japonicus*) pelo método de salga úmida, mas não com os fornecidos por ESCRICHE et al. (1995) que na salga de bacalhau, pelo método de pila seca, para um teor de NaCl no produto de 13,5 g/100g, b.u., encontraram o valor de atividade de água de 0,745. Isto foi devido, possivelmente, ao diferente método de salga utilizado.

Segundo LEITÃO (1983) *Staphilococcus aureus* é a bactéria potencialmente patogênica com maior tolerância a meios com baixa  $a_w$ , é capaz de se desenvolver entre valores mínimos oscilando de 0,83 a 0,86, embora a produção de toxinas não tenha sido evidenciada em alimentos com atividade de água menores que 0,93. Sob este critério, com as condições do processo dos dois últimos experimentos poderíamos garantir a produção de peixe salgado sem riscos para a saúde do consumidor, mas os filés nesses níveis de atividade de água são susceptíveis de serem alterados por outros tipos de microorganismos como fungos e leveduras halotolerantes. Segundo JAY (1970) e FRAZIER (1967), considera-se que abaixo da  $a_w = 0,60$ , não há desenvolvimento de qualquer microorganismo. Pelo exposto, poder-se-ia concluir que para a obtenção de produtos estáveis com maior tempo de conservação, se faz necessário a refrigeração ou um processo adicional como secagem ou congelamento.

#### 4.2.2 Efeito da CSI, R ( $V_f/V_s$ ) e T, Sobre a Atividade de Água. Segundo Planejamento.

A influência da concentração inicial da salmoura, da relação volume de filé/volume de salmoura, além da temperatura sobre a atividade de água é mostrada nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

A Figura 4.4 mostra o comportamento das amostras submetidas a duas temperaturas (10 e 20 °C) e a duas relações de volume (1/3 e 1/5), à concentração inicial da salmoura de 20 %. As amostras processadas a 20°C apresentam diminuição da atividade de água mais acentuada, nas primeiras horas, quando comparadas com as amostras processadas a 10°C, à mesma relação de volumes. Assim mesmo, observa-se que para tempos longos a atividade de água das amostras tratadas à menor temperatura tende a se igualar com as amostras tratadas à maior temperatura, isto é, a temperatura influi mais na cinética que no equilíbrio.

Na Tabela 4.2 apresenta-se os valores de atividade de água de equilíbrio, onde pode-se observar efetivamente que os valores de atividade de água de equilíbrio para ensaios a diferentes temperaturas são similares. Os resultados indicam a independência dos valores de equilíbrio em relação à temperatura, embora se note uma grande influência na taxa de redução da atividade de água. O mesmo comportamento é observado para os filés tratados à concentração inicial da salmoura de 26% (Fig. 4.5)

A Figura 4.6 mostra a variação da atividade em função do tempo para os três ensaios no ponto central ( $T=15^\circ\text{C}$ ;  $\text{CSI}=23\%$  e  $R, V_f/V_s = 1/4$ ). Nota-se entre eles pequena variação o que indica um erro experimental aceitável. Os valores de equilíbrio

determinados encontram-se entre os valores dos ensaios realizados à concentração inicial de salmoura de 26% e 20%.

O efeito das variáveis CSI e R ( $V_s/V_f$ ) sobre a variável atividade de água de equilíbrio é apresentado na Figura 4.7, onde se observa uma grande influência da concentração da salmoura e uma menor influência das relações de volumes, nos níveis estudados embora estatisticamente se possa dizer que ambas variáveis apresentam efeitos significativos ( $p > 0,05$ ). Na Figura 4.7 a relação de volumes apresenta-se invertida, R ( $V_s/V_f$ ) em vez de R ( $V_f/V_s$ ), isto foi feito porque o software que foi utilizado não aceita valores das variáveis expressas em frações.

TABELA 4.2. Atividade de água de equilíbrio para as três temperaturas em estudo (10, 15 e 20 °C). Segundo planejamento.

Temperatura	Concentração inicial de NaCl na salmoura	Relações de volume filé/salmoura	$a_w$ de equilíbrio
10	20	1/3	0,877
		1/5	0,865
	26	1/3	0,830
		1/5	0,808
15	23	1/4	0,847
		1/4	0,849
		1/4	0,845
20	20	1/3	0,879
		1/5	0,867
	26	1/3	0,829
		1/5	0,812

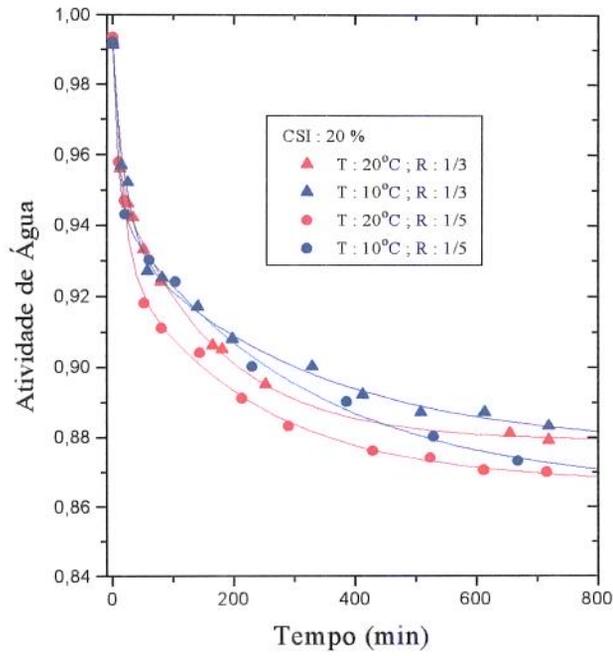


FIGURA 4.4. Atividade de água no filé em função do tempo. Segundo planejamento

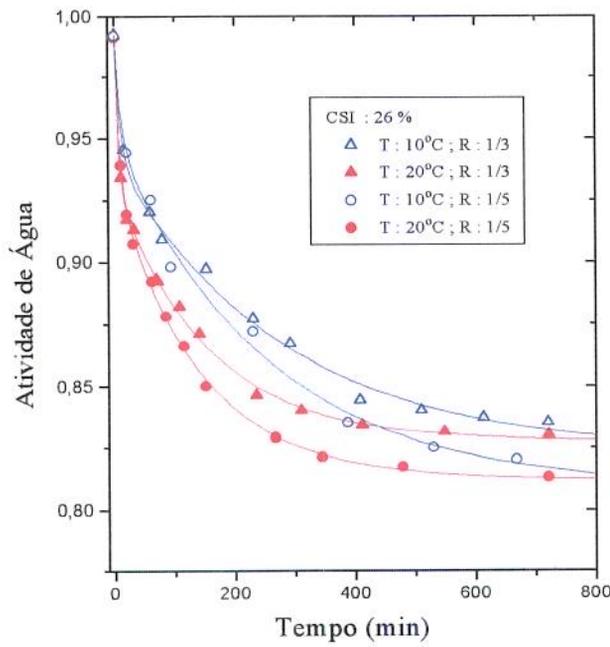


FIGURA 4.5.  $a_w$  no filé em função do tempo. CSI, 26%. Segundo planejamento

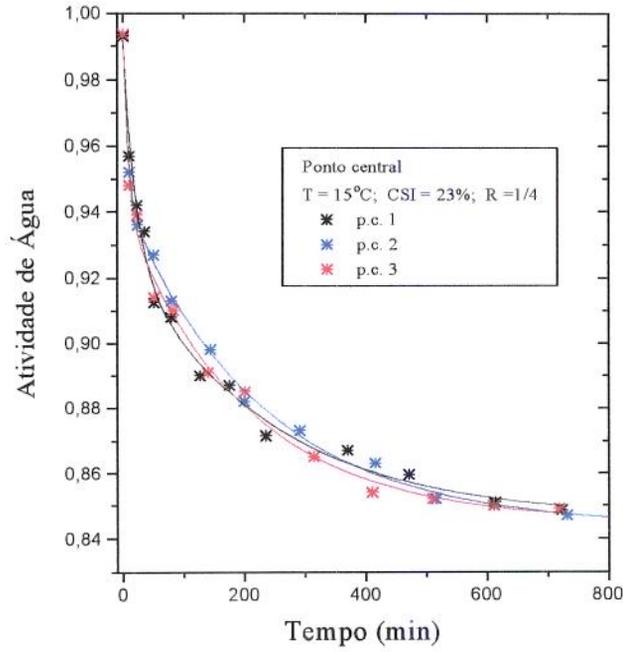


FIGURA 4.6. Atividade de água no filé. Ensaios no ponto central. 2º planejamento

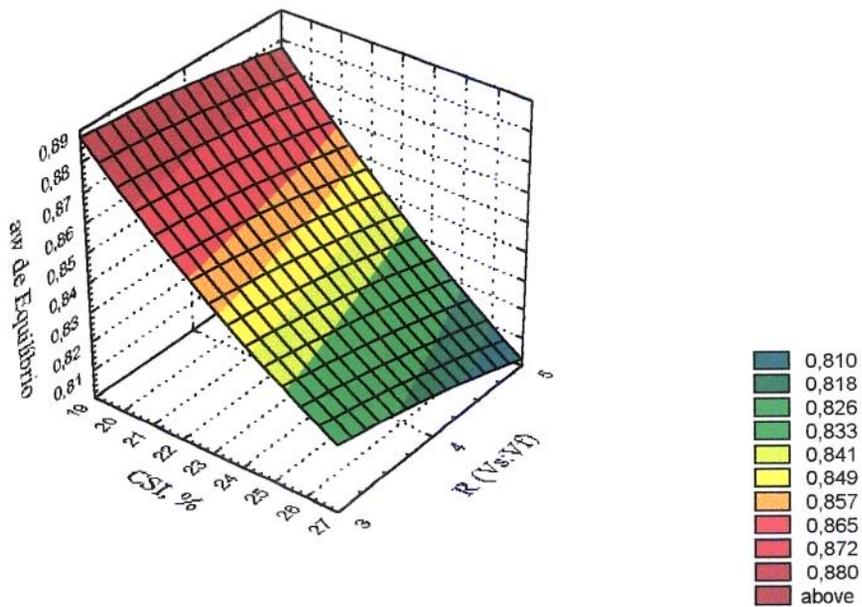


FIGURA 4.7. Efeito da CSI e a  $R(V_f/V_s)$  na atividade de água de equilíbrio

### 4.3. UMIDADE

#### 4.3.1 Ensaios à temperatura de 20° C. Primeiro planejamento.

Na Figura 4.8 são mostrados os valores da umidade (base úmida) na desidratação osmótica de filé de peixe ocorrida à temperatura de 20°C. Analisando-se a Fig 4.8 observa-se a redução da umidade do produto com o tempo, verificando-se, ainda que, para um certo tempo, as umidades foram menores quando processadas a maiores concentrações iniciais de salmoura. Para um tempo e concentração constantes, as umidades diminuíram com o aumento do volume da salmoura relativa ao volume do filé.

Em forma similar à mudança da atividade de água em relação ao tempo, na Fig. 4.8, observam-se duas zonas de taxas de redução da umidade: uma zona de altas taxas de redução que vai até aproximadamente 100 minutos para o primeiro ensaio (CSI=20%;  $R(V_f/V_s)=1/3$ ) e até 200 minutos para o último ensaio (CSI=26%;  $R(V_f/V_s)=1/5$ ); e uma segunda zona, de menores taxas que vai até atingir o equilíbrio.

Comparando os limites da primeira zona obtidos nos gráficos da variação da atividade de água e o gráfico da mudança da umidade em relação ao tempo, encontra-se uma diferença, que é explicável, considerando-se que a atividade de água no músculo de tilápia não só depende da perda de água mas também do ganho de cloreto de sódio.

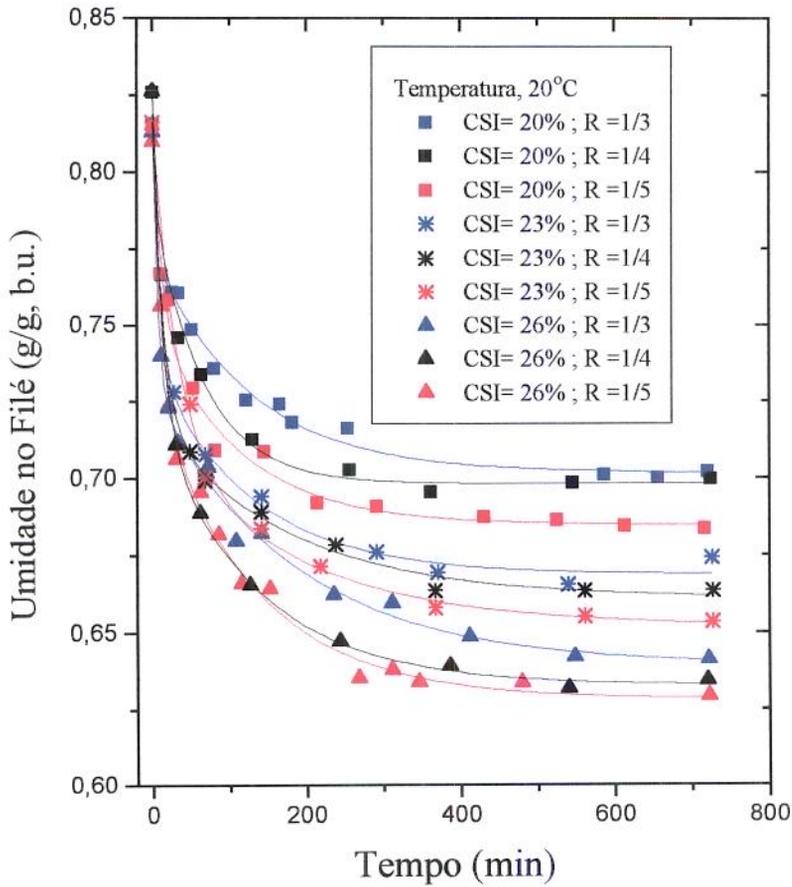


FIGURA 4.8. Umidade no filé em função do tempo à temperatura de 20°C. Primeiro planejamento.

A influência da CSI e da R ( $V_f/V_s$ ) sobre o teor umidade de equilíbrio nos filés, apresenta-se na Figura 4.9, sendo possível observar uma grande influência da concentração inicial da salmoura e uma pouca influência da relação de volumes filé/salmoura, embora estatisticamente, ambas variáveis tenham influência significativa

( $p > 0,05$ ), cabe ressaltar a semelhança deste comportamento com o de atividade de água de equilíbrio (Fig.4.7). Sendo que os valores obtidos se ajustaram muito bem a um modelo linear:  $X_{eq} = 100,6 - 2,3472 \text{ CSI} + 1,4433 \text{ R}$  com  $r^2 = 0,993$ .

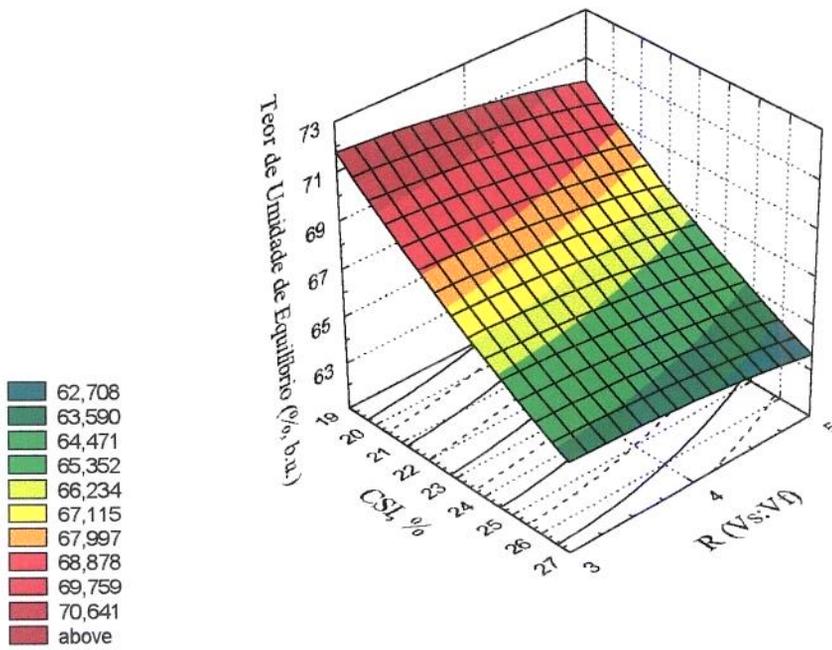


FIGURA 4.9. Efeito da CSI e  $R(V_s/V_f)$  no teor de umidade de equilíbrio no Filé à temperatura de 20°C. Primeiro planeamento.

#### 4.3.2 Efeito da CSI, R ( $V_f/V_s$ ) e T, Sobre a Umidade. Segundo Planejamento.

O comportamento da umidade para o segundo planejamento ao longo do processo, é ilustrado nas Figuras 4.10 e 4.11. Na Figura 4.10 é possível observar uma grande influência da concentração inicial da salmoura sobre a diminuição da umidade e as umidades de equilíbrio no filé, uma moderada influência da relação de volume de produto:solução. Ainda, pode-se notar que a temperatura teve um grande efeito nas taxas de diminuição de umidade, sobretudo durante as primeiras horas do processo, notando-se uma chegada ao equilíbrio mais rápida para os ensaios feitos a 20°C; embora, não tenha existido influência desta variável sobre as umidades de equilíbrio. Na análise estatística se conferem os efeitos significativos da CSI e da relação ( $V_f/V_s$ ) ( $p>0,05$ ) sobre a umidade de equilíbrio.

Na Figura 4.11 apresenta-se a evolução da umidade ao longo do processo para o ponto central, podendo-se ver, da mesma forma que para atividade de água, pequenas diferenças entre os experimentos, mostrando um erro experimental aceitável. Neste caso, o limite da zona de altas taxas de redução de umidade é de aproximadamente 250 minutos.

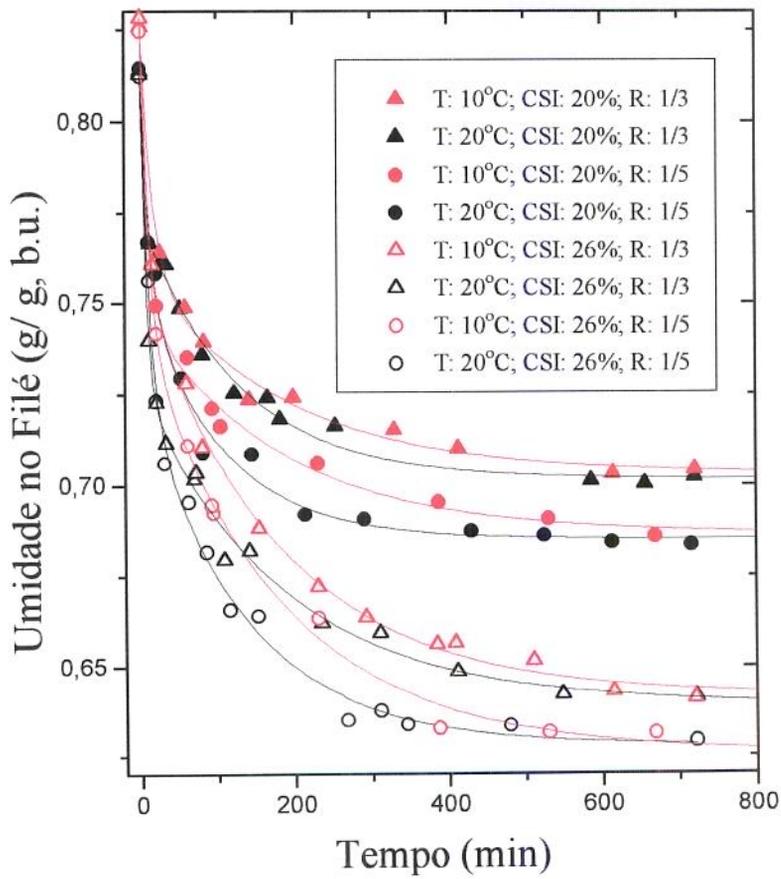


FIGURA 4.10. Umidade no filé em função do tempo. Ensaio à concentração inicial de salmoura de 20 e 26% (p/p) e as temperaturas de 10 e 20 °C.

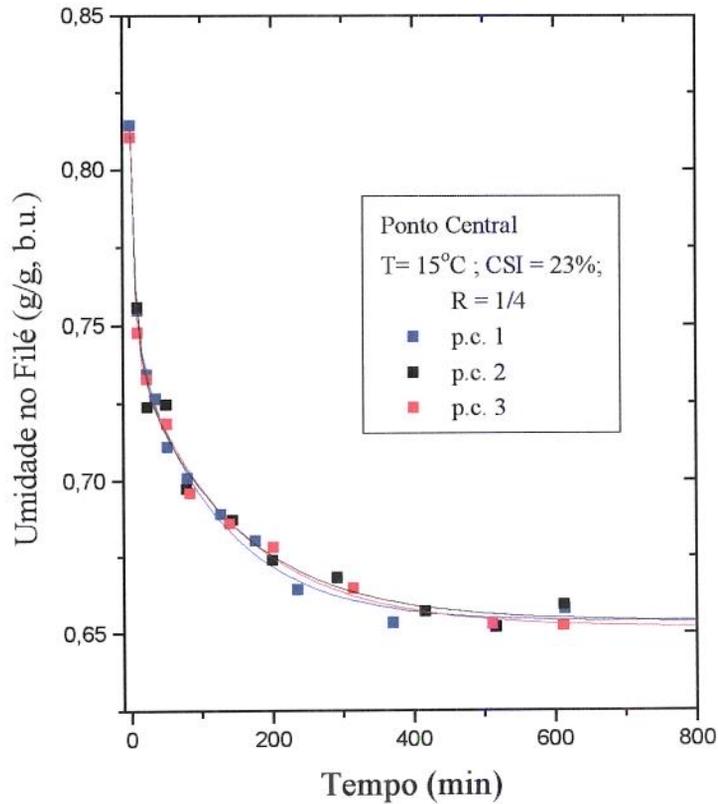


FIGURA 4.11. Umidade no filé em função do tempo. Ensaio à CSI 23%,  $R = 1/4$  e  $T = 15^\circ\text{C}$  (ensaios no ponto central)

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SAL

##### 4.4.1 Ensaio à Temperatura de $20^\circ\text{C}$ . Primeiro Planejamento

Os resultados do valor da concentração de cloreto de sódio nos filés de tilápia, durante os ensaios à temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , são apresentados nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14. Nota-se que as maiores concentrações foram alcançadas, para as três

relações de volume, quando os filés foram processados com salmoura de 26 % de concentração inicial, o que indica a grande influência da variável CSI.

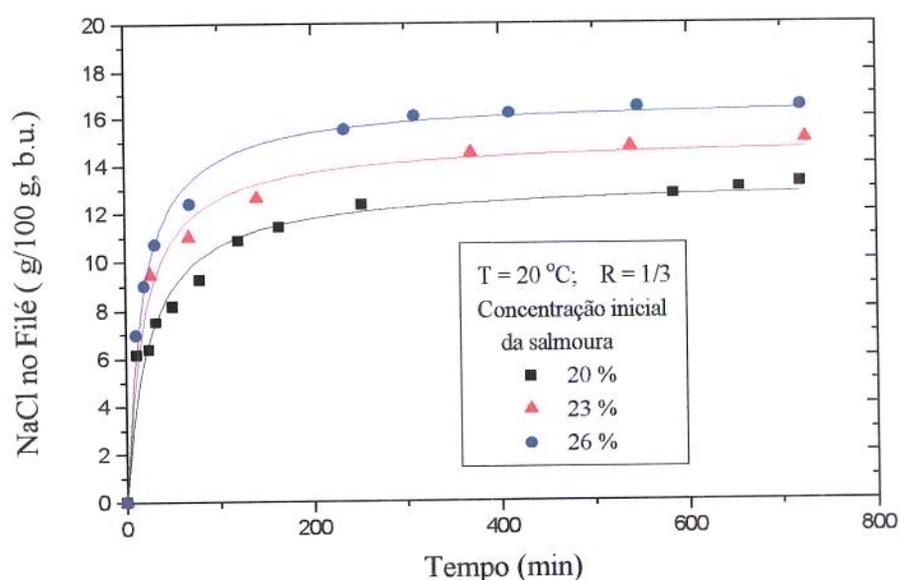
As figuras mostram um rápido aumento do teor de sal nos primeiros 100 minutos, a partir do qual o aumento é mais lento. A maior taxa de entrada do sal no início do processo deve-se à uma maior força motriz inicial, uma maior diferença entre as concentrações da salmoura e o filé. Esta diferença com o avanço do processo se faz menor não só pelo incremento da concentração de cloreto de sódio no filé quanto também pela diluição da salmoura, devido à perda de água ocorrida no filé, que neste caso chega a ser importante, devido aos pequenos volumes da salmoura.

A equação de AZUARA et al. (1992) (Eq. 3.3) ajustou-se muito bem aos dados experimentais ( $r^2 \approx 0,995$ ), permitindo a determinação das concentrações de equilíbrio. As linhas contínuas representadas nas figuras 4.12, 4.13 e 4.14 foram calculadas pela Equação 3.3. A Tabela 4.3 mostra os valores de equilíbrio experimentais e os preditos pela equação 3.3, sendo que não existe diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre estes valores. A equação mencionada pode ser de utilidade para a predição das concentrações de equilíbrio nas condições estudadas.

Os teores de cloreto de sódio alcançados no filé de tilápia para os ensaios à concentração inicial da salmoura de 26%, são comparáveis com os resultados publicados na literatura (BEIRÃO et al., 1996; ESCRICHE et al., 1995; BERAQUET & BARRERA, 1983); pelo que esses valores podem ser considerados como adequados para um processo de salga úmida.

Tabela 4.3. Teores de equilíbrio de NaCl no músculo de tilápia experimentais e previstas para 20°C. Primeiro Planejamento.

Concentração inicial de NaCl na salmoura (g/100g)	Relações de volume filé:salmoura	Teor de equilíbrio experimentais (g/100g)	Concentrações de equilíbrio previstas equação de AZUARA
20	1/3	12,97	13,21
	1/4	13,73	14,29
	1/5	14,16	14,58
23	1/3	15,45	15,19
	1/4	15,74	15,64
	1/5	16,21	16,49
26	1/3	17,08	16,86
	1/4	17,34	17,25
	1/5	18,28	18,03

FIGURA 4.12. Teor de NaCl no filé em função do tempo.  $R(V_f/V_s) = 1/3$ . As linhas contínuas representam os valores previstos pela equação de AZUARA *et al.* (1993).

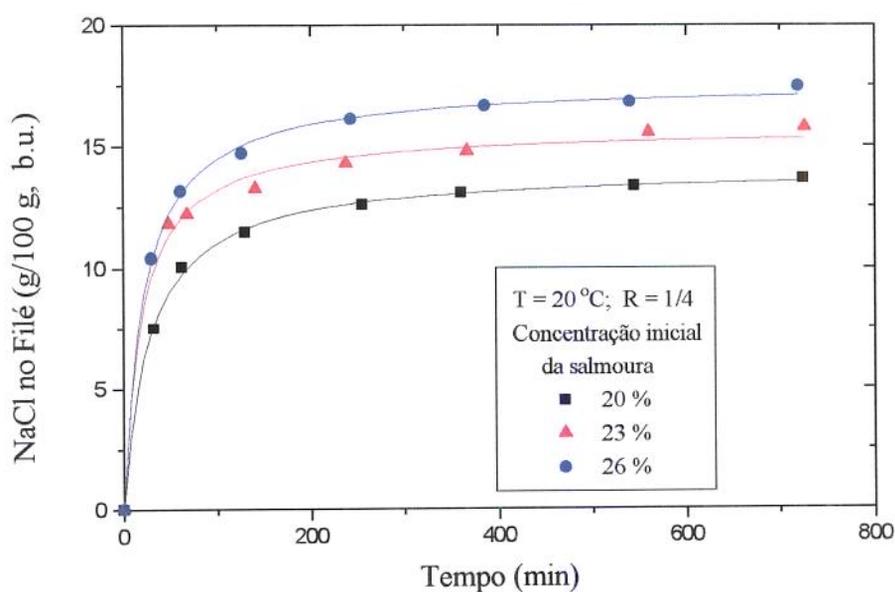


FIGURA 4.13. Teor de NaCl no filé em função do tempo,  $R(V_f/V_s) = 1/4$ . As linhas contínuas representam os valores preditos pela equação de AZUARA *et al.* (1993).

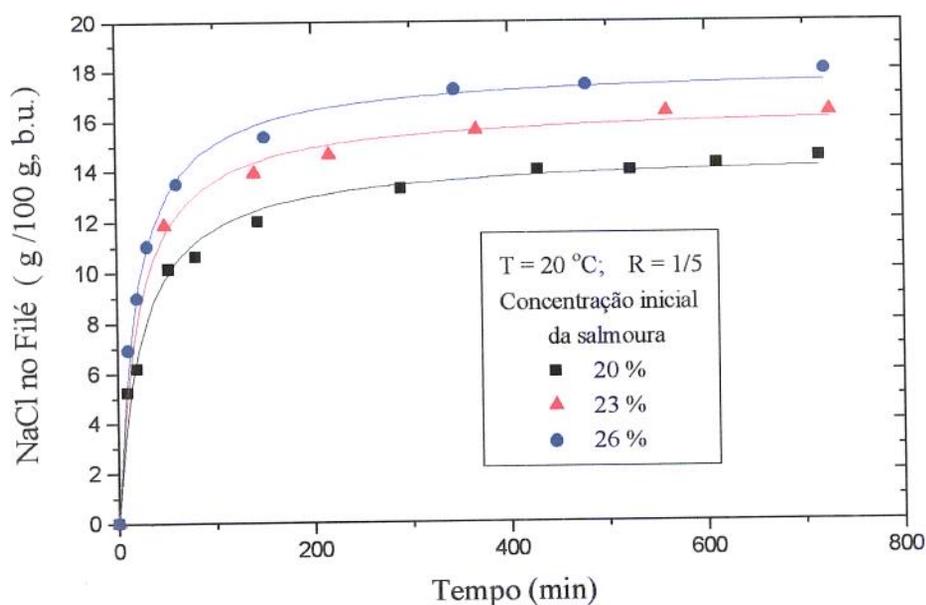


FIGURA 4.14. Teor de NaCl no filé em função do tempo.  $R(V_f/V_s) = 1/5$ . As linhas contínuas representam os valores preditos pela equação de AZUARA *et al.* (1993).

A derivação da Equação de AZUARA et al. (1993) permitiu o cálculo das taxas de penetração do sal (Fig. 4.15). Os valores obtidos resultaram maiores que os relatados por NEVES (1998) na salga úmida da carne bovina, podendo explicar-se isto pela diferença na composição proximal da carne e nas classes de proteína presentes nas duas matérias primas.

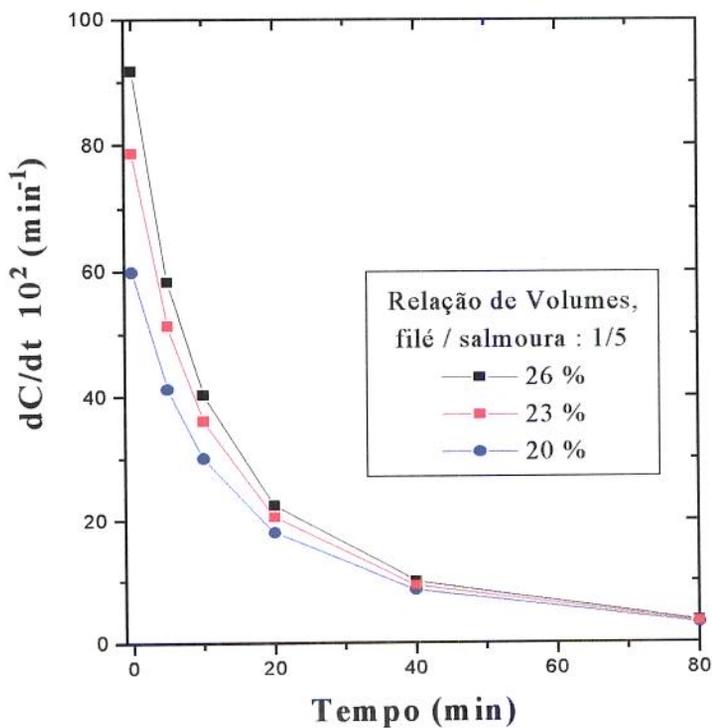


Figura 4.15. Taxas de penetração de NaCl no filé a 20, 23 e 26 % de CSI e à temperatura de 20° C

A Figura 4.15 mostra que as taxas dos files processados a CIS 26% foram superiores a dos files processados a menores concentrações iniciais da salmoura, comprovando a análise anterior em relação à influência da concentração inicial da salmoura.

#### 4.4.2 Penetração de NaCl no Músculo. Ensaios às Temperaturas de 10, 15 e 20°C. Segundo Planejamento

No estudo da influência da temperatura na penetração do sal no músculo de peixe além da concentração inicial da salmoura e as relações de volumes entre a salmoura e o filé, observa-se (Figura 4.16) uma grande dependência da taxa de penetração do sal em relação à temperatura, o que é mais evidente depois dos 15 minutos iniciais. Similar comportamento tem sido reportado por alguns pesquisadores (ZAITZEV et al., 1969), enquanto BERAQUET & BARRERA (1983) no estudo da influência da temperatura na salga de cavalinha não encontraram diferença entre dois processos conduzidos a temperaturas diferentes, no que concerniu à taxa de penetração e concentração de sal em equilíbrio. Isto possivelmente deveu-se ao maior conteúdo de matéria graxa na cavalinha e o fato de não ter sido eliminada a pele.

O comportamento observado em relação aos valores de equilíbrio para a atividade de água e a umidade se reproduz na penetração de cloreto de sódio no músculo de tilápia, onde a temperatura não tem efeito significativo ( $p > 0,05$ ) enquanto a concentração inicial da salmoura e a relação de volumes ( $V_f/V_s$ ) influem sobre esses valores. A Tabela 4.4 mostra os valores de equilíbrio para os 11 ensaios.

A equação de AZUARA et al. (1993) reproduziu muito bem os dados experimentais para os experimentos a 20°C, mas isto não aconteceu para os ensaios a 15°C e a 10°C. Assim, para a obtenção de um melhor ajuste nestas duas temperaturas, um modelo exponencial (Eq.3.2), com valores de coeficiente de determinação ( $r^2$ ) em

torno a 0,998, foi empregado. A Fig. 4.17 mostra os resultados experimentais e os de ajuste obtido com a equação de Azuara e a equação exponencial (Eq. 3.2)

Na Figura 4.18 estão representados os resultados experimentais dos três ensaios no ponto central, notando-se, novamente, entre estes pequena variação, indicativo de um erro experimental aceitável.

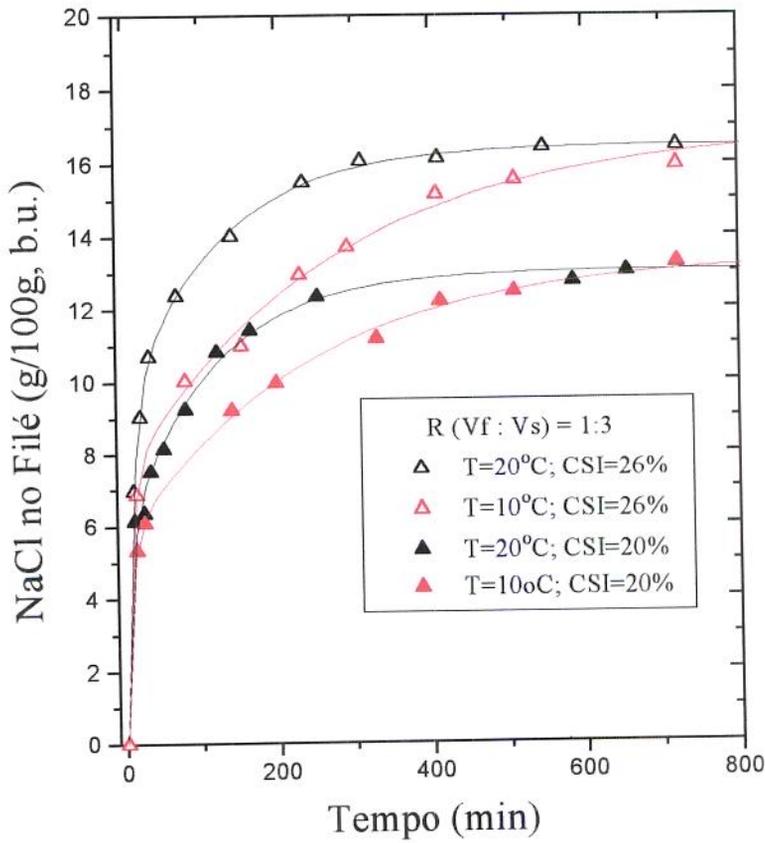


FIGURA 4.16. Teor de NaCl no filé em função do tempo. Segundo planejamento. As linhas contínuas representam os valores preditos pela Equação 3.2.

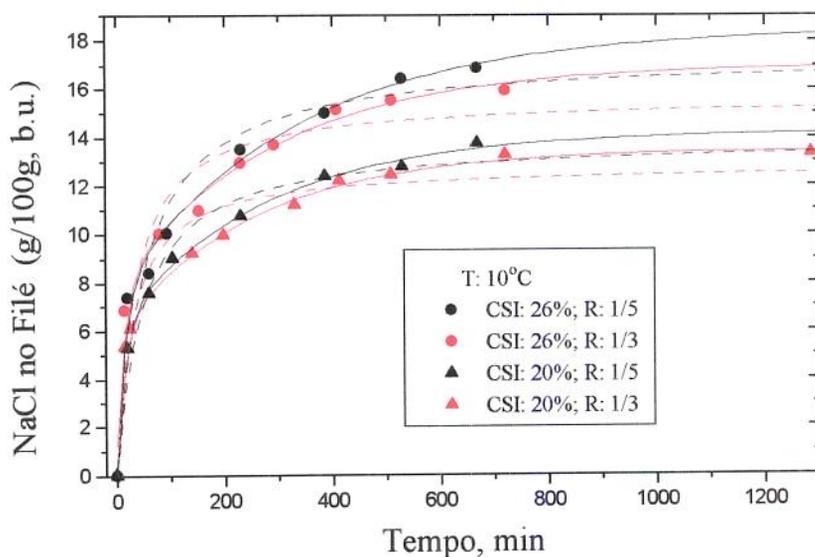


FIGURA 4.17. Teor de NaCl no filé em função do tempo. As linhas contínuas representam os valores preditos pela equação exponencial (Eq. 3.2) e as linhas tracejadas pela equação de AZUARA et al. (1993)

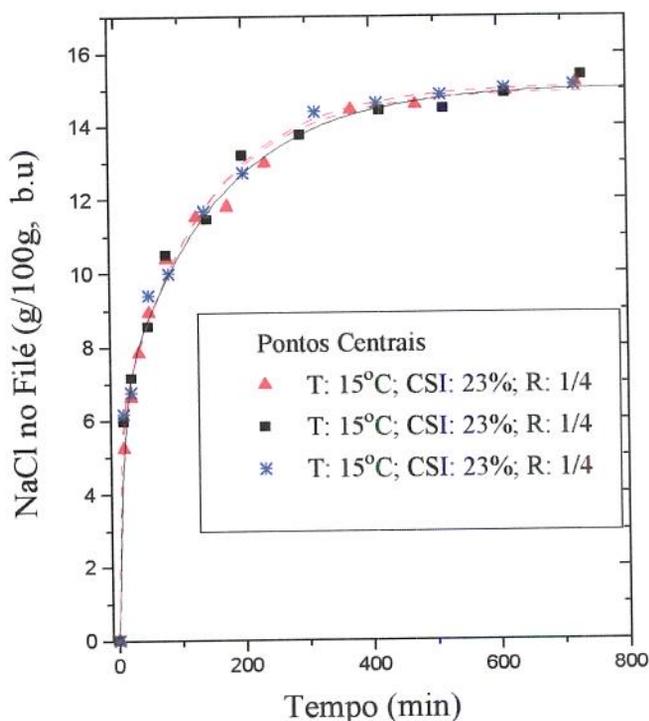


FIGURA 4.18. Teor de NaCl no filé de tilápia em função do tempo. Ensaios no ponto central. As linhas contínuas representam os valores preditos pela Equação 3.2

Tabela 4.4. Teores de equilíbrio de NaCl no músculo de tilápia. Segundo planejamento

Temperatura (°C)	Concentração inicial de NaCl na salmoura (g/100g)	Relações de volume filé/salmoura	Teor de equilíbrio (g/100g)
10	20	1/3	13,25
		1/5	14,47
	26	1/3	16,77
		1/5	17,68
15	23	1/4	15,09
		1/4	14,97
	20	1/4	15,11
		1/3	13,21
20	20	1/5	14,58
		1/3	16,86
	26	1/3	16,86
		1/5	18,03

#### 4.4.3 Relação entre o Conteúdo de NaCl e a Atividade de Água no Filé

Até agora as variáveis dependentes tem-se analisado em forma separada, com a finalidade de observar as influências das variáveis independentes com maior clareza, mas também existem relações muito interessantes entre as variáveis dependentes. Nas Figuras 4.19 e 4.20, observam-se relações polinomiais entre o conteúdo de cloreto de sódio e a atividade de água no filé de tilápia. Estas relações, como podem ser observadas nos gráficos, onde estão representados todos os ensaios, são independentes da temperatura, da concentração inicial da salmoura e da relação entre volume de filé e volume de salmoura.

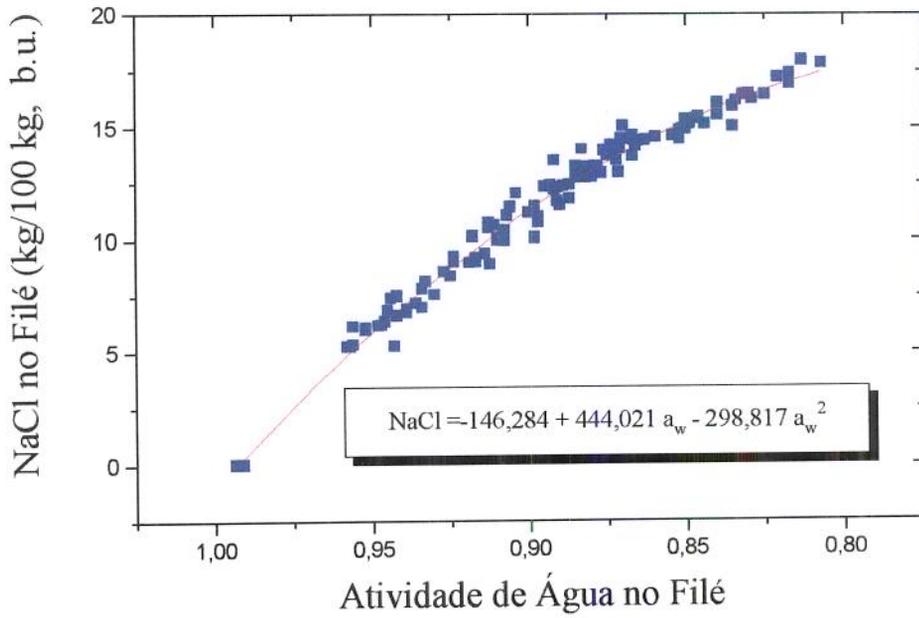


FIGURA 4.19. Teor de NaCl no filé em função da sua atividade de água.

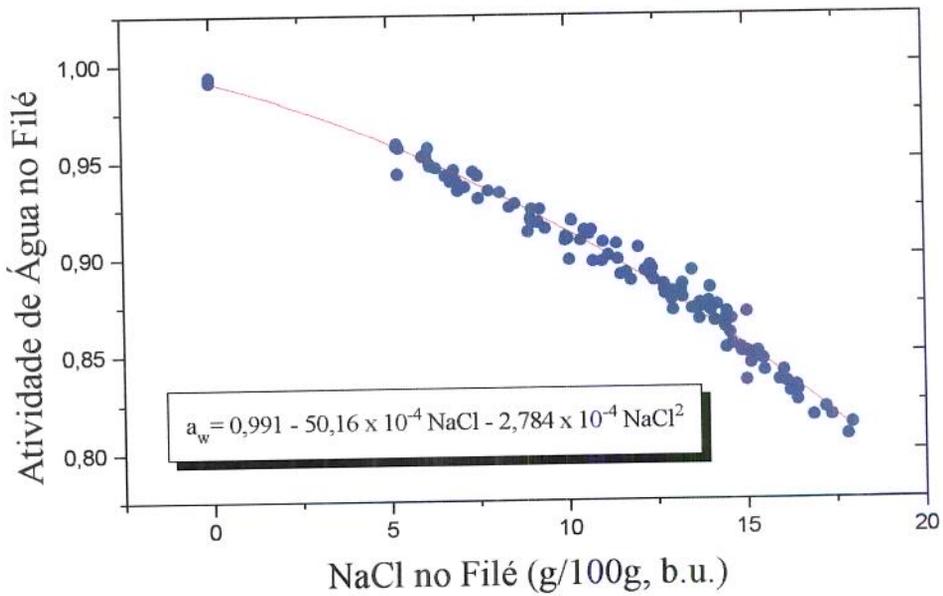


FIGURA 4.20. Atividade de água no filé em função de seu teor de NaCl.

Outras relações que podem resultar de muita utilidade na hora de controlar o processo, levando em consideração a maior facilidade da determinação do conteúdo de cloreto de sódio na salmoura, inclusive através de métodos densimétricos, é a relação de conteúdo de NaCl no filé e na salmoura.

Na Fig. 4.21 apresenta-se graficado o conteúdo de cloreto de sódio no filé em função do conteúdo de cloreto de sódio na salmoura. Na figura é possível observar relações lineares entre as variáveis graficadas e a independência destas relações da temperatura.

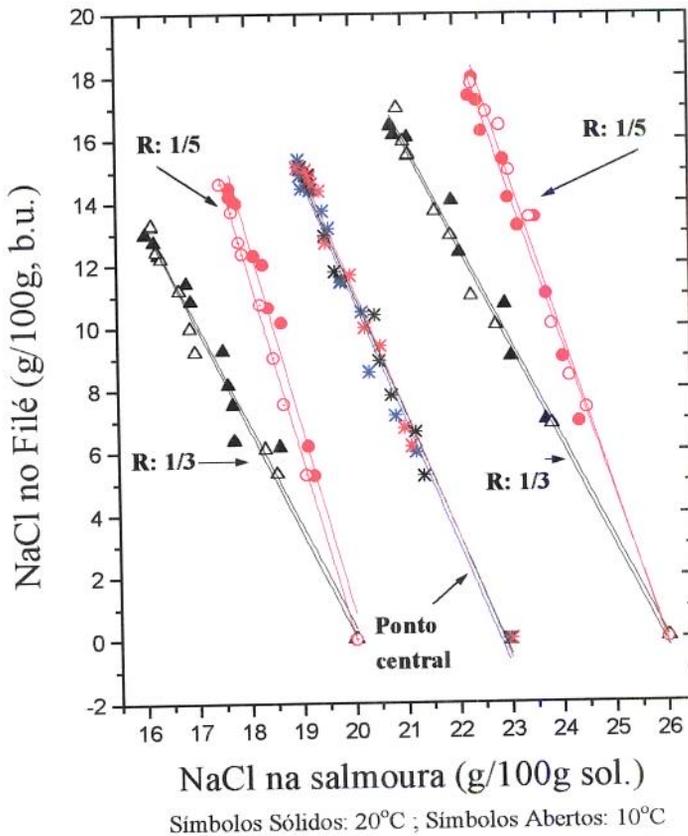


FIGURA 4.21. Teor de NaCl no filé em função do teor de NaCl na salmoura

#### 4.5 PERDA DE PESO

##### 4.5.1 Ensaios à Temperatura de 20°C. Primeiro Planejamento.

A perda de peso percentual (PP) referida ao peso inicial dos filés é outra variável muito analisada, importante quando relacionada às curvas de redução de água e atividade de água pela simplicidade na sua determinação e pela informação que proporciona.

Na Figura 4.22 apresenta-se a variação da perda de peso em função do tempo à temperatura de 20°C, onde é possível observar, para todos ensaios, que nas primeiras horas ocorre aumento na PP, atinge um máximo, em aproximadamente 400 minutos e depois passa a decrescer com o tempo. Este comportamento tem sido observado por alguns autores citados por VORSKRESENSKI (1965) e por ZAITSEV et al. (1969). Comparando este gráfico aos correspondentes para umidade (Fig. 4.8) e para cloreto de sódio no músculo de tilápia (Figs. 4.12, 4.13 e 4.14), a diminuição da perda de peso ocorre quando a umidade já alcançou um valor constante, enquanto a concentração de cloreto de sódio ainda não atingiu o patamar. Este resultado concorda com o manifestado por VOSKRESENKY (1965) que faz referência a três estágios no processo de salga, indicando que no final do segundo estágio apresenta-se uma parcial redistribuição do sal e água dentro do músculo, o que produz um decréscimo na concentração do sal presente na superfície e imediatamente é compensado por sal adicional proveniente da salmoura. Segundo este mesmo autor, no terceiro estágio menor quantidade de sal se movimenta mas o peso do peixe aumenta.

VOSKRESENKY (1965) sugere a formação de um complexo constituído por cloreto de sódio e proteínas, o que provocaria uma redução do sal no fluido celular induzindo a um movimento adicional das moléculas de NaCl desde a salmoura até o interior do filé, além do que este complexo absorveria água da salmoura.

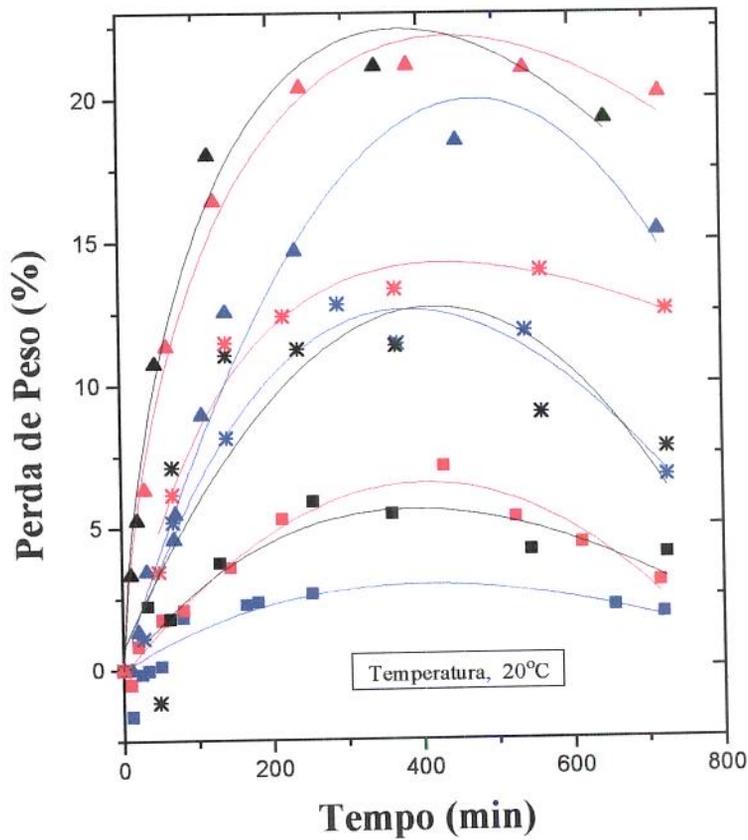


FIGURA 4.22. Perda de peso referida ao peso inicial do filé como função do tempo. Primeiro planeamento. ■ (CSI, 20%; R, 1/3), ■ (CSI, 20%; R, 1/4), ■ (CSI, 20%; R, 1/5), \* (CSI, 23%; R, 1/3), \* (CSI, 23%; R, 1/4), \* (CSI, 23%; R, 1/5), ▲ (CSI, 26%; R, 1/3), ▲ (CSI, 26%; R, 1/4), ▲ (CSI, 26%; R, 1/5).

Em relação à influência das condições do processo sobre a perda de peso, na Figura 4.22 nota-se um grande efeito da concentração inicial da salmoura, comportamento similar foi observado por ZAITSEV et al. (1969), e uma moderada influência das relações de volume estudadas, sendo isto observado com maior clareza nos ensaios feitos com CSI = 20%, o que pode ser devido à variabilidade da matéria prima.

As porcentagens de perda de peso foram ao redor de 20 para os ensaios à CSI de 26 %, ao redor de 12 para os ensaios à CSI de 23% e ao redor de 4 para os ensaios feitos à CSI de 20%.

#### 4.5.2 Perda de Peso. Ensaios às Temperaturas de 10, 15 e 20°C. Segundo Planejamento

O efeito da temperatura, além do efeito da CSI e da relação de volumes filé/solução na perda de peso são mostrados na Figura 4.23. Como tem sido observado na análise da atividade de água e umidade, a temperatura influenciou nas taxas de redução, sob esse ponto de vista, a influência da temperatura sobre a perda de peso, não seria sobre a quantidade de água a perder quanto sim, na localização do máximo em relação ao tempo.

Como pode ser observado na Fig. 4.23 o experimento realizado a 20°C, 26% e 1/5 de temperatura, concentração inicial e de relação de volumes filé/salmoura, respectivamente, apresenta seu valor máximo de perda a aproximadamente 350 minutos, entanto que o experimento realizado a 10°C com a mesma CSI e relação de volumes de filé entre salmoura, apresenta seu valor máximo de perda a

aproximadamente 430 minutos. Estes resultados foram compatíveis com os observados na Fig. 4.5, onde aprecia-se que nesses tempos acontece a finalização das zonas de altas taxas de redução de atividade de água, embora nos outros casos este fato não é observado, devendo-se isto possivelmente à variabilidade da matéria prima, o que também se reflete na dispersão das observações.

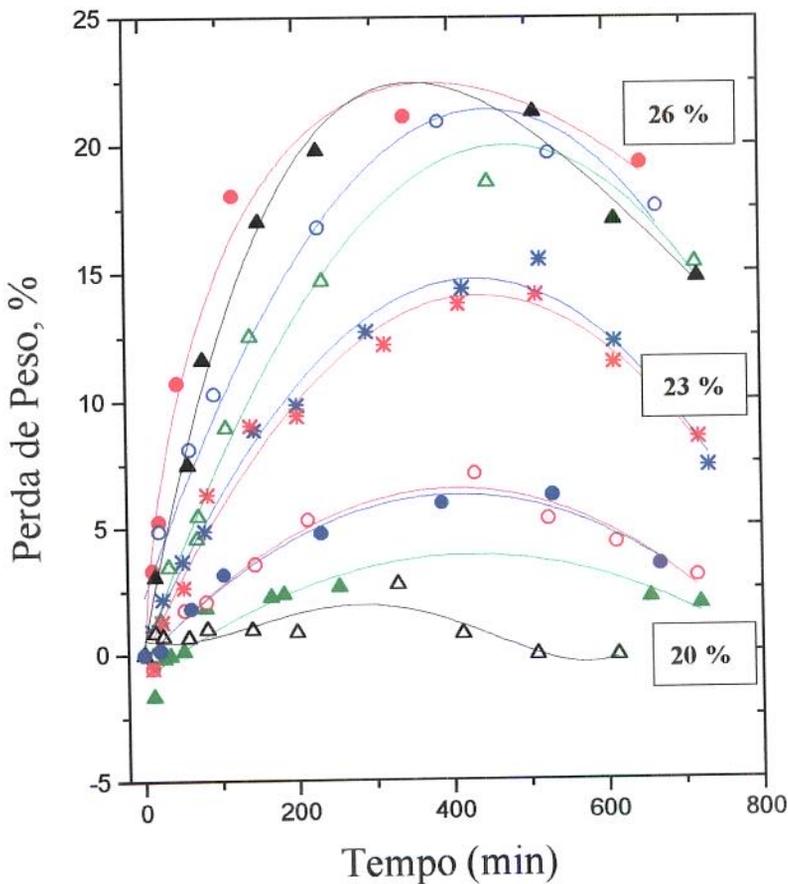


FIGURA 4.23. Perda de peso referida ao peso inicial do filé como função do tempo. Segundo planejamento. ● (T, 20°C; CSI, 26%; R, 1/5), ○ (T=10 °C; CSI, 26%; R, 1/5), △ (T=20 °C; CSI, 26%; R, 1/3), ▲ (T=10 °C; CSI, 26%; R, 1/3), \* (T=15°C; CSI, 23%; R, 1/4), \* (T=15°C; CSI, 23%; R, 1/4), ○ (T, 20°C; CSI, 20%; R, 1/5), ● (T, 10°C; CSI, 20%; R, 1/5), ▲ (T=20°C; CSI, 20%; R, 1/3), △ (T=10 °C; CSI, 20%; R, 1/3).

## 4.6 COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DE EQUILÍBRIO.

## 4.6.1 Ensaios à Temperatura de 20°C. Primeiro Planejamento

Os coeficientes de partição de equilíbrio ( $m_1$ ) dos ensaios a 20°C são apresentados na Tabela 4.5. Pode-se observar que os valores obtidos são semelhantes à unidade, dentro dos limites do erro experimental. Para o pescado, pode-se tomar como condição final de equilíbrio aquela em que a água no interior do filé atinge a mesma concentração da salmoura circundante (ZUGARRAMURDI & LUPIN, 1976). Assim os valores da tabela indicam que o equilíbrio foi atingido e que praticamente toda a água dentro do tecido celular esteve disponível para dissolver o sal. Estes resultados estão de acordo com os relatados por DEL VALLE & NICKERSON (1967a) e ZUGARRAMURDI & LUPIN (1976) para peixe espada (*Xiphias gladius*) e anchovita (*Engraulis anchoita*), respectivamente.

TABELA 4.5. Coeficientes de partição de sal entre o músculo e asalmoura ( $m_1$ ).  
Primeiro planejamento

CSI na salmoura (g/100g)	Relações de volume filé:salmoura	$m_1$
20	1/3	0,9822
	1/4	0,9954
	1/5	1,0227
23	1/3	1,0081
	1/4	0,9929
	1/5	1,0166
26	1/3	0,9992
	1/4	1,0094
	1/5	1,0154

Na Tabela 4.6 são apresentados os valores dos coeficientes de partição de equilíbrio  $m$  e as concentrações de cloreto de sódio de equilíbrio nas amostras de filé e da salmoura. Nota-se que esses valores são diferentes da unidade como era de esperar. Da Tabela 4.6, pode-se observar que os valores de  $m$  são independentes das relações de volume, para o intervalo de relações estudadas. Similar comportamento foi reportado por WANG & SASTRY (1993) para batata.

Com a finalidade de poder comparar os valores obtidos com os resultados reportados por DEL VALLE & NICKERSON (1967a), valores de  $1/m$  como uma função da concentração de equilíbrio da salmoura em moles/litro, foram graficados na Figura 4.24. Pode observar-se que os valores de  $1/m$  decrescem com o incremento das concentrações de cloreto de sódio na salmoura, para o intervalo estudado, coincidindo com as observações feitas pelos mencionados pesquisadores.

TABELA 4.6. Coeficientes de distribuição de equilíbrio ( $m$ ) e valores de concentração de NaCl de equilíbrio na salmoura e no filé. Primeiro planeamento.

CSI (p/p)	Relações de volume Filé/salmoura	$C_{\text{ossol}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$C_{\text{osf}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$m, C_{\text{ossol}}/C_{\text{osf}}$
20	1/3	0.180	0.150	1.200
	1/4	0.190	0.160	1.191
	1/5	0.200	0.167	1.196
23	1/3	0.210	0.174	1.204
	1/4	0.221	0.183	1.211
	1/5	0.231	0.192	1.202
26	1/3	0.241	0.198	1.215
	1/4	0.250	0.207	1.206
	1/5	0.258	0.213	1.211

A diminuição dos coeficientes de distribuição de equilíbrio,  $1/m$ , ( $C_{\infty sf}/C_{\infty ssol}$ ) baseados no volume dos filés e da salmoura, para a faixa de estudo, com o aumento da concentração de equilíbrio na salmoura pode ser explicado pela maior variação do volume específico da salmoura, em relação ao filé, com o aumento da concentração do sal.

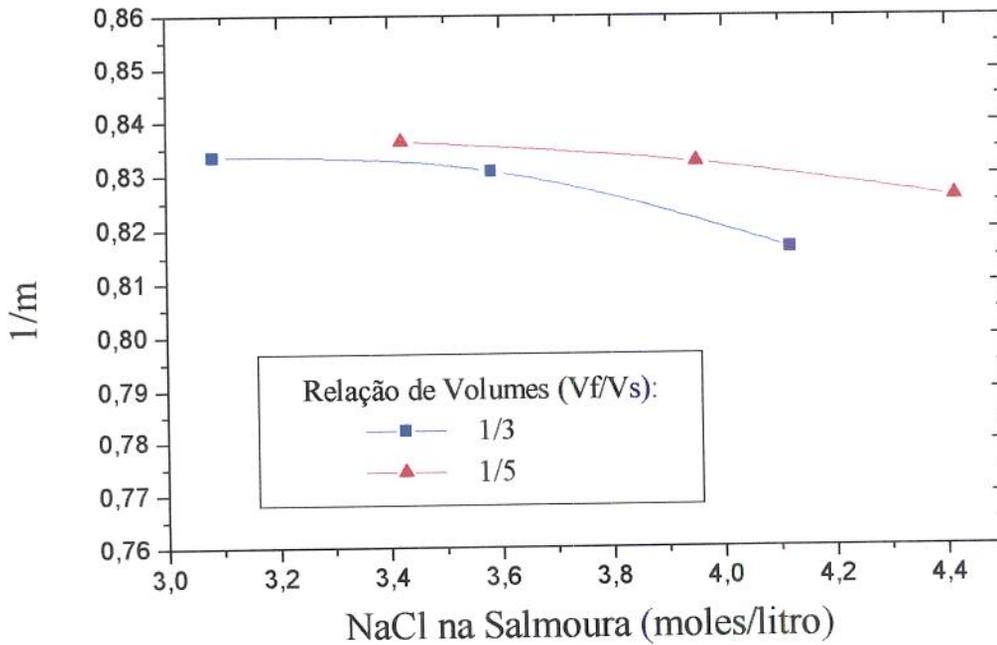


Figura 4.24. Coeficientes de distribuição de equilíbrio do NaCl entre músculo de peixe e salmoura, como uma função da concentração da salmoura de equilíbrio.

#### 4.6.2 Coeficientes de Partição. Ensaio às Temperaturas de 10, 15 e 20°C. Segundo Planejamento

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os valores dos coeficientes de partição de equilíbrio  $m_1$  e  $m$  assim como também as concentrações de cloreto de sódio de equilíbrio nas amostras de filé e da salmoura. Os valores de  $m_1$  próximos à unidade, novamente neste caso indicam que o equilíbrio foi atingido e que praticamente toda a água dentro do tecido celular esteve disponível para dissolver o sal.

Com a finalidade de observar o seu comportamento em relação à variação da temperatura e da concentração da salmoura, além de poder comparar estes com os relatados por DEL VALLE & NICKERSON (1967a), valores de  $1/m$  como uma função da concentração de equilíbrio da salmoura em moles/litro, foram graficados na Figura 4.25. Pode-se observar que os valores de  $1/m$  decrescem com o incremento das concentrações da salmoura, para a faixa de concentrações estudadas, e que estes valores aumentam com o aumento da temperatura, para as maiores concentrações de salmoura. Esta variação com a temperatura não coincide com as observações realizadas por DEL VALLE & NICKERSON (1967a), que encontraram um comportamento inverso. Tal fato poderia ser explicado pela maior variação do volume específico da salmoura, em relação ao filé, com a temperatura e a concentração. Considerando que as concentrações estão referidas ao volume, o aumento na temperatura, às maiores concentrações, produziria um aumento maior no volume da salmoura que no volume do filé, o que daria como resultado um maior valor de  $1/m$ .

TABELA 4.7. Coeficientes de distribuição de equilíbrio ( $m_1$ ) e valores de concentração de NaCl de equilíbrio na salmoura e no filé. Segundo planejamento.

T (°C)	CSI (p/p)	Relações de volume Filé/salm.	$C_{\text{osf}}$ (moles/litro água tec. cel)	$C_{\text{osol}}$ (moles/litro)	$m_1$ $C_{\text{osol}}/C_{\text{osf}}$
10	20	1/3	3,276	3,222	0,983
		1/5	3,617	3,603	0,996
	26	1/3	4,515	4,463	0,988
		1/5	4,876	4,828	0,990
15	23	1/4	3,925	3,907	0,996
		1/4	3,917	3,897	0,995
		1/4	3,935	3,955	1,005
20	20	1/3	3,220	3,278	0,982
		1/5	3,667	3,585	1,023
	26	1/3	4,412	4,493	0,999
		1/5	4,875	4,853	1,015

TABELA 4.8. Coeficientes de distribuição de equilíbrio ( $m$ ) e valores de concentração de NaCl de equilíbrio na salmoura e no filé. Segundo planejamento.

T (°C)	CSI (p/p)	Relações de volume Filé/salmoura	$C_{\text{osol}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$C_{\text{osf}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$m, C_{\text{osol}}/C_{\text{osf}}$
10	20	1/3	0,181	0,151	1,200
		1/5	0,199	0,166	1,203
	26	1/3	0,242	0,197	1,229
		1/5	0,259	0,209	1,239
15	23	1/4	0,213	0,175	1,214
		1/4	0,213	0,174	1,219
		1/4	0,213	0,176	1,210
20	20	1/3	0,180	0,150	1,200
		1/5	0,200	0,167	1,196
	26	1/3	0,241	0,198	1,215
		1/5	0,258	0,213	1,211

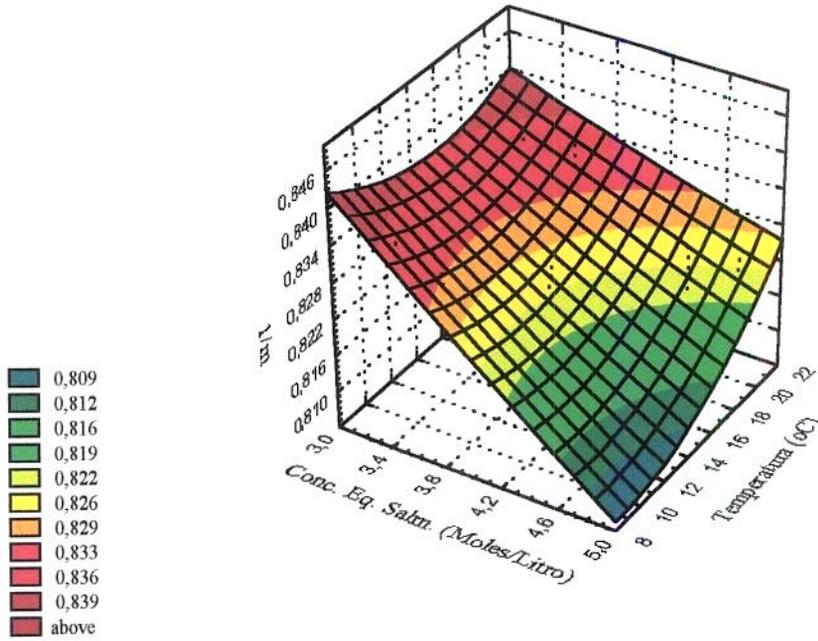


Figura 4.25. Coeficientes de distribuição de equilíbrio do NaCl entre músculo de peixe e salmoura, como uma função da concentração da salmoura e da temperatura.

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA DE CLORETO DE SÓDIO NO MÚSCULO DE TILÁPIA

##### 4.7.1 Ensaios à Temperatura de 20°C. Primeiro Planejamento

A difusividade efetiva de cloreto de sódio no músculo de tilápia foi determinada através da Equação 2.4.10 desenvolvida por CRANK (1975), pelo ajuste aos dados experimentais expressos adimensionalmente  $(g \text{ NaCl/g filé})_t / (g \text{ NaCl/g filé})_\infty$  conforme detalhado no anterior Capítulo. Valores das difusividades efetivas para os diferentes ensaios à temperatura de 20°C, assim como os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) podem ser vistos na Tabela 4.9.

TABELA 4.9. Difusividade efetiva de cloreto de sódio em músculo de tilápia. Primeiro planejamento.

CSI (p/p)	Relação de Volumes Filé/salmoura	$D \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$r^2$
20	1/3	0.765	0.96
	1/4	0.716	0.97
	1/5	0.726	0.97
23	1/3	0.705	0.96
	1/4	0.764	0.96
	1/5	0.703	0.97
26	1/3	1,046	0.97
	1/4	0.912	0.97
	1/5	1.039	0.98

As difusividades efetivas ( $D_{ef}$ ) apresentam valores coerentes com os relatados em estudos com peixes (DEL VALLE & NICKERSON, 1967b e ZUGARRAMURDI & LUPIN, 1977), embora a difusividade efetiva apresente valores 4 vezes superiores ao indicado por NEVES (1998) para a difusão de cloreto de sódio na carne bovina. Essa diferença é razoável pela diferente composição aproximada e pela diferente composição em proteínas, sendo que a carne bovina tem maior porcentagem de colágeno.

Nas Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 foram graficados os conteúdos de cloreto de sódio no músculo de tilápia obtidos a partir da equação 2.4.10, onde se pode notar boa concordância entre os pontos experimentais e as curvas teóricas calculadas por ajuste.

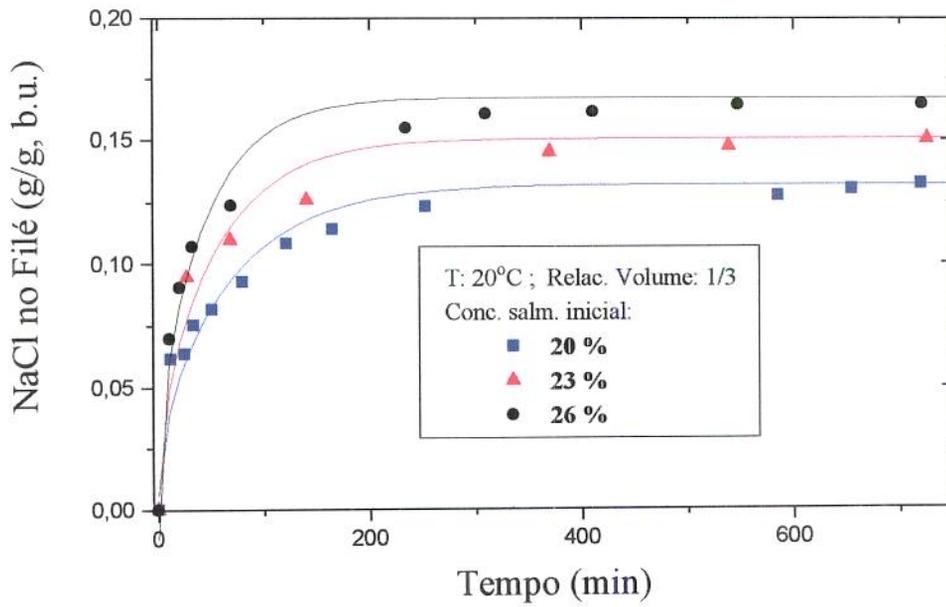


FIGURA 4.26. Teor de NaCl no filé.  $R(V_f/V_s) = 1/3$ . Primeiro planejamento. Dados experimentais e gerados pela equação 2.4.10.

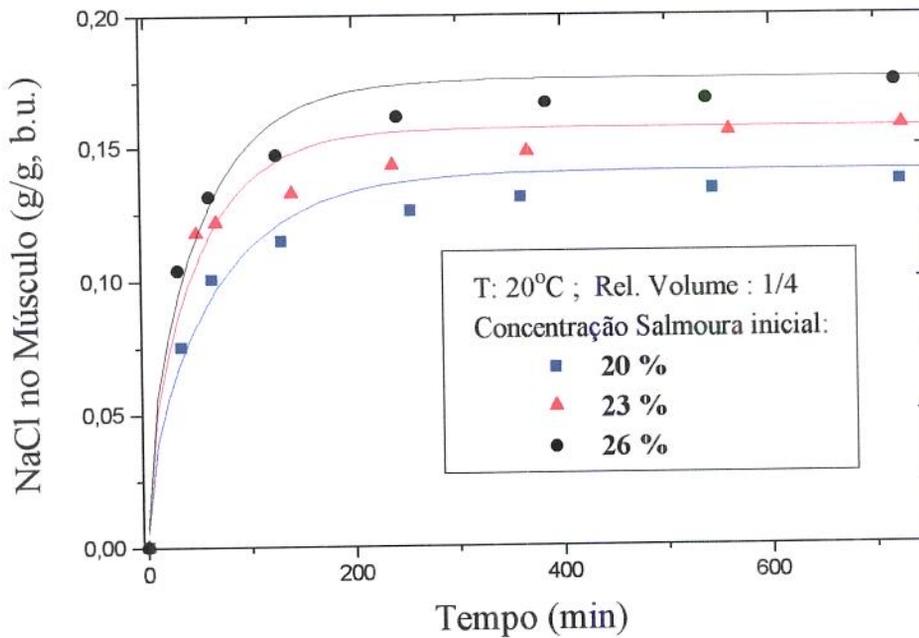


FIGURA 4.27. Teor de NaCl no filé de tilápia.  $R(V_f/V_s) = 1/4$ . Primeiro planejamento. Dados experimentais e gerados pela equação 2.4.10.

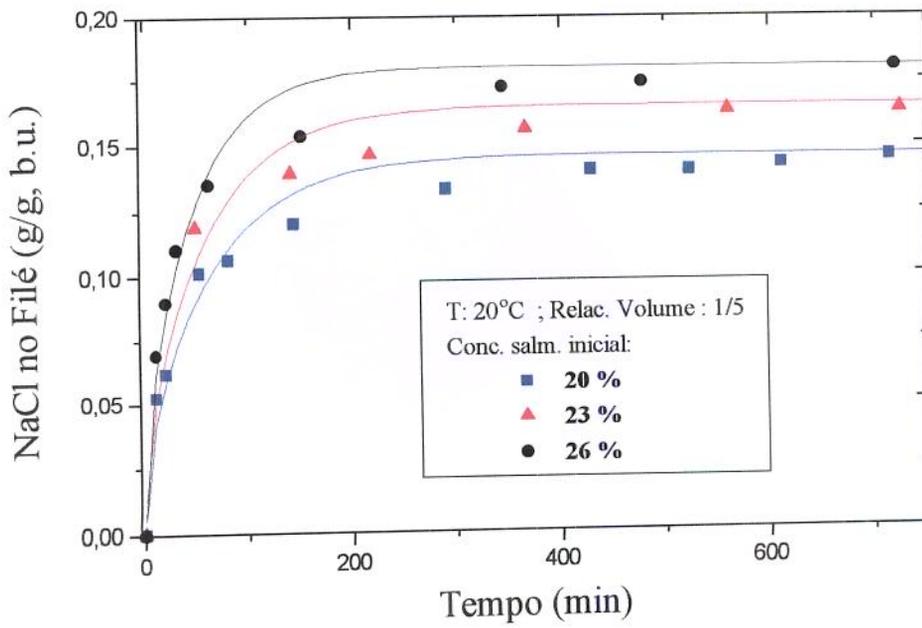


FIGURA 4.28. Teor de NaCl no filé.  $R(V_f/V_s) = 1/5$ . Primeiro planejamento. Dados experimentais e gerados pela equação 2.4.10.

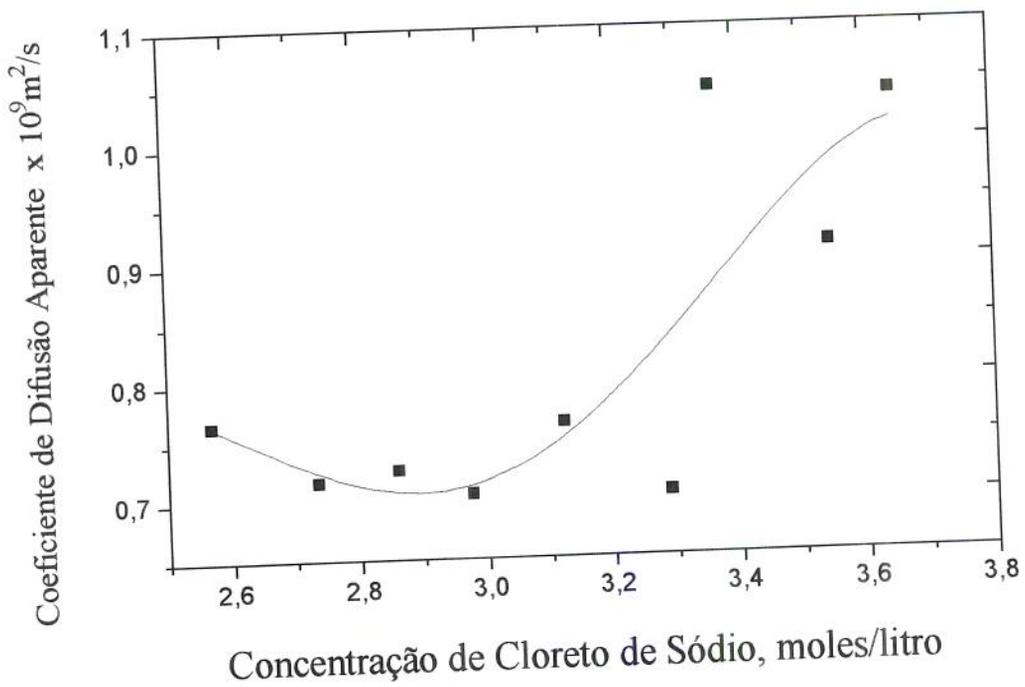


FIGURA 4.29. Difusividade efetiva de NaCl em músculo de peixe em função da sua concentração. Primeiro planejamento.

Quando a difusividade afetiva é graficada em função da concentração de cloreto de sódio de equilíbrio em moles/litro de água no tecido celular, conforme a Fig. 4.29, observa-se que esta varia com a concentração de NaCl no músculo de maneira similar ao relatado por DEL VALLE & NICKERSON (1967b) e ZUGARRAMURDI & LUPIN (1977) para o músculo de *Xiphias gladius* e *Engraulis anchoita*, respectivamente.

Os autores, de forma similar ao presente caso, relataram que os valores de difusividade efetiva decresceram inicialmente, passaram através de um mínimo e em seguida aumentaram com o aumento da concentração do cloreto de sódio. A diminuição da difusividade com o aumento da concentração de cloreto de sódio no músculo (quando estes valores são pequenos) é explicada pelas características dos constituintes protéicos e pelo fato de que a água não se encontra livre no líquido celular. Segundo Bertullo (1975) se a concentração está entre 2-5 %, a água permanece fortemente ligada aos constituintes protéicos aos quais incha, aumentando o peso do pescado. Neste caso, a água está tão intimamente relacionada com os grupos protéicos hidrofílicos que perde muitas das suas propriedades, em particular sua capacidade de dissolver outras substâncias. Paralelamente, o sal absorvido se combina com as proteínas, formando um complexo sal-proteína, que com o aumento da concentração, leva as proteínas a se saturarem de água e de ions de sal (nestas condições, possivelmente a difusividade tende a diminuir). Sendo o cloreto de sódio um forte eletrólito, extrai das proteínas algo de sua água combinada ou ligada, afetando portanto seu estado, ocasionando a formação de complexos proteína-proteína, até que bruscamente quando a concentração interna alcança 9-10 %, a estrutura gelificada desaparece e é quando possivelmente a difusividade alcança o

mínimo e começa a aumentar com o aumento da concentração. A água liberada recupera sua propriedade de dissolver o sal, permitindo uma maior difusão deste para dentro do músculo, ao mesmo tempo que novos radicais são expostos permitindo a formação de novos complexos sal-proteína.

#### 4.7.2 Difusividade efetiva. Ensaios às Temperaturas de 10, 15 e 20°C. Segundo Planejamento

As difusividades efetivas ( $D_{ef}$ ), para os diferentes ensaios, determinadas de forma similar ao item anterior, assim como os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) apresentam-se na Tabela 4.10. Nela e na Fig. 4.30 é possível observar com clareza o grande efeito da temperatura sobre estes valores. Entretanto observa-se efeito importante da concentração inicial da salmoura a maiores temperaturas, sendo que a 10°C o efeito observado é mínimo; assim mesmo nota-se uma maior influência da temperatura para as concentrações da salmoura mais altas, indicando a existência do efeito de interação da temperatura e da CSI.

As difusividades efetivas calculadas para 15 e 10 °C, mostraram ser coerentes com os relatados pela literatura, embora existam muito poucos trabalhos que indiquem valores de difusividade efetiva para peixes em particular e para produtos alimentícios em geral.

As difusividades efetivas determinadas para os diferentes ensaios, foram substituídas na Equação 2.4.10 e os valores de conteúdo de cloreto de sódio assim obtidos foram graficados nas Figuras 4.31, 4.32, e 4.33 onde as linhas contínuas

representam os valores teóricos calculados. Pode-se observar que o modelo proposto ajusta os dados experimentais muito bem.

TABELA 4.10. Difusividade efetiva de cloreto de sódio no músculo de tilápia. Segundo planejamento.

Temperatura (°C)	CSI (p/p)	Relação de Volume Filé/salmoura	$D \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$r^2$
10	20	1/3	0,295	0,96
		1/5	0,318	0,97
	26	1/3	0,288	0,97
		1/5	0,331	0,98
15	23	1/4	0,507	0,96
		1/4	0,528	0,96
		1/4	0,525	0,96
20	20	1/3	0,765	0,94
		1/5	0,726	0,96
	26	1/3	1,046	0,95
		1/3	1,039	0,96

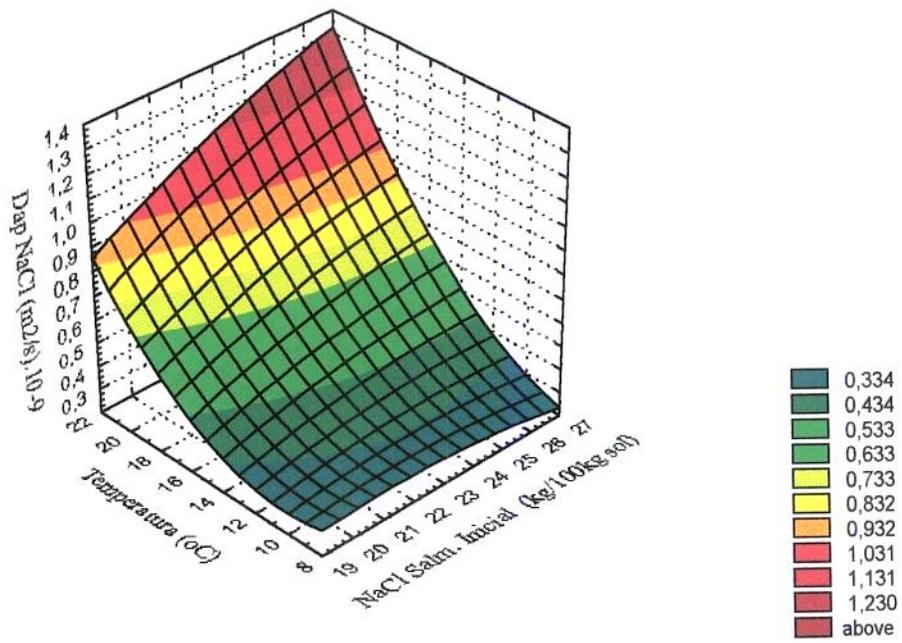


FIGURA 4.30. Difusividade efetiva de NaCl em músculo de peixe em função da CSI Temperatura. Segundo planejamento.

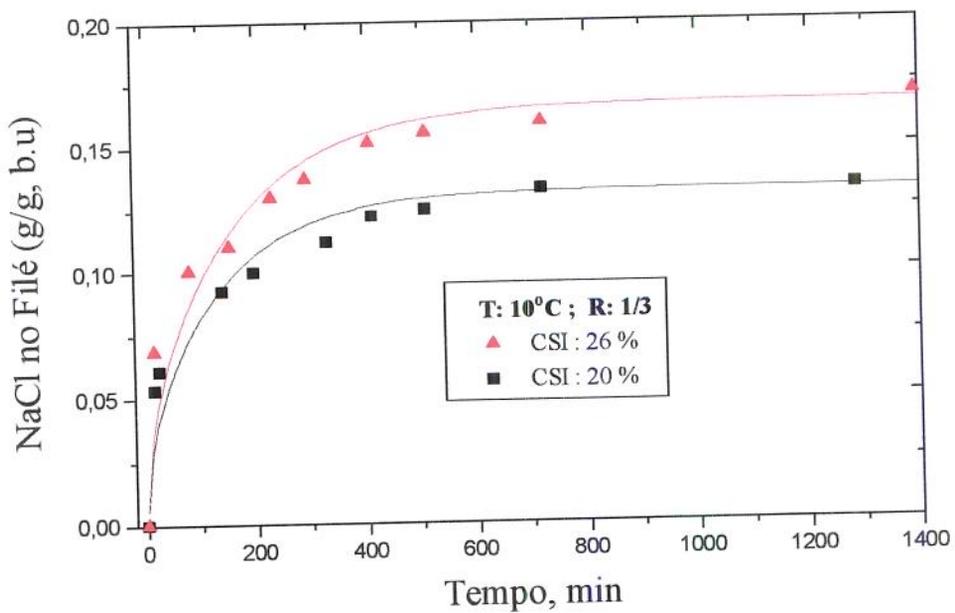


FIGURA 4.31. Teor de NaCl no filé à T de 10°C,  $R(V_f/V_s) = 1/3$ . Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10.

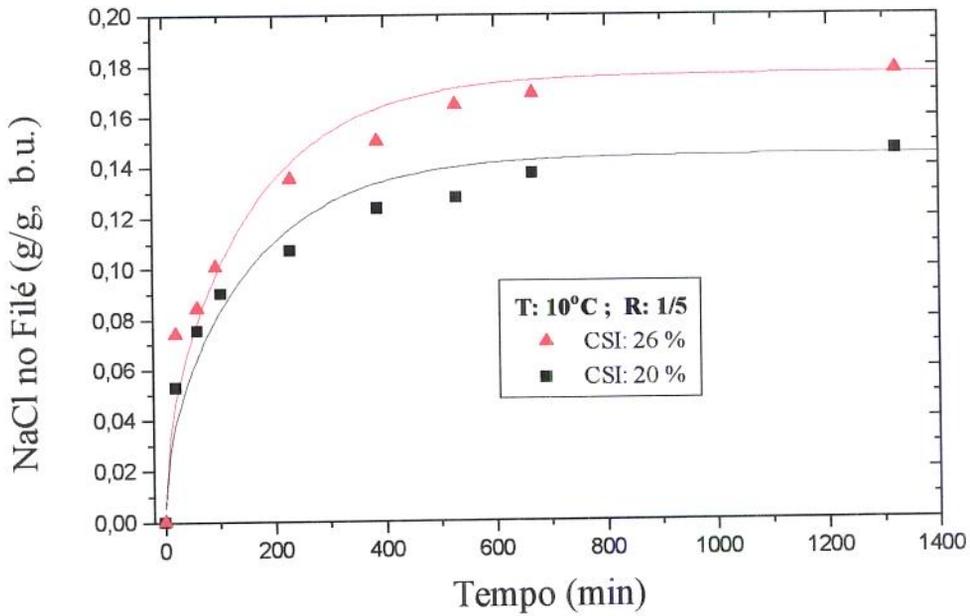


FIGURA 4.32. Teor de NaCl no filé à T de 10°C,  $R(V_f/V_s) = 1/5$ . Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10.

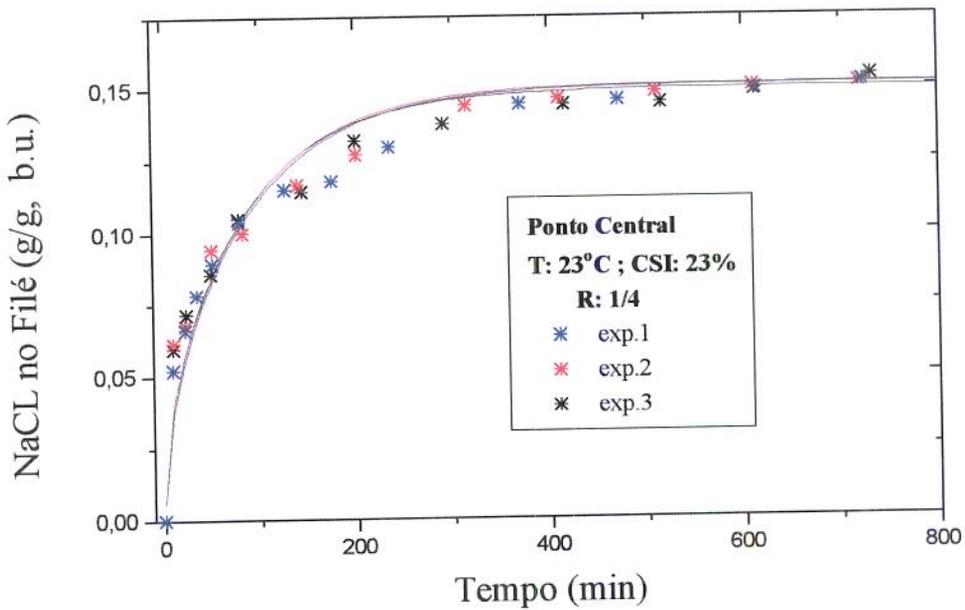


FIGURA 4.33 Teor de NaCl no filé. Ensaios no ponto central. Dados experimentais e gerados pela Equação 2.4.10.

## V. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados no presente trabalho pode-se concluir que:

1. Os filés de tilápia submetidos ao processo de salga úmida, nas condições estudadas, alcançaram valores de atividade de água de equilíbrio na faixa de 0,812 a 0,879; umidades de equilíbrio na faixa de 0,62 a 0,71 g/g (b.u.) e conteúdos de cloreto de sódio de equilíbrio na faixa de 17,97 a 13,21 g/100g (b.u).
2. Os teores de cloreto de sódio alcançados no filé de tilápia, são comparáveis com os indicados na literatura para salga úmida de pescado para outras espécies, o que confirma a viabilidade do uso de pequenos volumes de solução relativos ao volume do sólido.
3. A cinética da diminuição da atividade de água e da umidade no filé de tilápia, mostraram a existência de duas zonas, uma de altas taxas de redução e outra de baixas taxas, tendendo para valores constantes.
4. Os níveis de atividade de água alcançados indicam que para sua conservação durante maior tempo, a utilização de um outro processo adicional, como secagem ou congelamento, se faz necessário.
5. A concentração inicial da salmoura e a relação de volumes entre a salmoura e o filé influenciaram significativamente ( $P > 0,05$ ) nos valores de equilíbrio da atividade de água, umidade e conteúdo de cloreto de sódio no filé.
6. O aumento da temperatura influi na taxa de redução de atividade de água e umidade, e na taxa de penetração do sal no filé, mas não influi nos valores de equilíbrio alcançados.

7. A perda de peso percentual, referida ao peso do filé inicial, para as condições em estudo, mostrou valores máximos, que flutuaram entre 2 e 22 %; sendo que a concentração inicial da salmoura foi a variável de maior influência.
8. Os coeficientes de partição de equilíbrio referidos aos volumes da água presente no tecido celular e na salmoura, apresentaram valores próximos à unidade; o que permitiu verificar que o equilíbrio foi atingido.
9. Os coeficientes de partição de equilíbrio referidos aos volumes da salmoura e do filé, estiveram compreendidos na faixa de 1,19 a 1,22.
10. Os valores inversos dos coeficientes de partição de equilíbrio obtidos (1/m) diminuíram com o aumento na concentração da salmoura.
11. Os valores da difusividade aparente, obtidos através da solução analítica, para geometria de placa plana e pequenos volumes de solução, desenvolvida por CRANK (1975), foram coerentes com os indicados em pesquisas efetuadas utilizando filés de outras espécies de peixe.
12. Os conteúdos de cloreto de sódio no filé de peixe calculados a partir da equação desenvolvida por CRANK (1975) para volumes limitados de solução, mostraram boa concordância com os dados experimentais.

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC Official Methods of Analysis; Association of official Analytical Chemist; 1975
- AZUARA, E. ; CORTES, R. ; GARCIA, H. and BERISTAIN, C. ; Kinetic Model for Osmotic Dehydration and its Relationship with Fick's Second Law.; *International Journal of Food Science and Technology*; vol 27, p. 409 - 418 ; 1992
- BARONI, A. F., *Semi-Desidratação Congelamento e Semi-Desidratação Secagem de Cebola (Allium cepa L)*, Campinas, 1997, 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas.
- BEIRÃO, L. H.; TEIXEIRA, G.; NORT, E. E BOING, S.M., Salga de Cação (*Squatina argentina*) e abrótea (*Urophycis brasiliensis*), *B. CEPPA- Curitiba*, v.14, n.1, p. 25-32; 1996
- BERAQUET, N.J. & BARRERA, I.D., Salga da Cavalinha, *Scomber japonicus*, 1. Influência da Temperatura de Salga e Modo de Preparo do Pescado na Penetração do Sal., *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos- Campinas- Brasil*, (13), p. 123-130, 1983.
- BERAQUET, N.J.; IADAROSA, M.; JARDIM, D.C.P. e LINDO, M.; Salga da Cavalinha *Scomber japonicus*. 2. Comparação entre os Processos de "Salga Úmida" e "Salga Mista" em Relação à Absorção de Sal e Alterações de Qualidade; *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos- Campinas- Brasil*, (13), p. 175-198, 1983
- BERHIMPON, S., SOUNESS, R.A., DRISOLL, K.A., BUCKLE, K. A. and EDWARDS, R. A., Salting Behavior of Yellowtail (*Trachurus mccullochi nichols*), *J. of Fd. Process. and Preservation*, (15), p. 101 - 114. 1991

- BERISTAIN, C. I.; AZUARA, CORTES, R. and GARCIA, H.S. Mass Transfer during Osmotic Dehydration of Pineapple Rings.; *International Journal of Food Science and Technology* ; . vol 5 ; pp. 576-582; 1990
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. and LIGHTFOOT, E. N., 1960, *Transport Phenomena*, John Wiley, New York.
- BISWAL , R. N. and LE MAGUER, M.; Mass Transfer in Plant Materials in Contact with Aqueous Solutions of Ethanol and Sodium Chloride. Equilibrium Data. *Journal of Food Process Engineering*; v. II, n.3, p. 159-176, 1989
- BISWAL, R.N., BOZORGMEHR, K. , TOMPKINS, F. D. and LIU, X.; Osmotic Concentration of Green Beans Prior to Freezing.; *Journal of Food Science*; vol 56, pp. 1008-1012; 1991.
- BLIGH, E. G. and DYER, W. J.; A Rapid Method of Total Lipid Extration and Purification; *Canadian Journal Biochem. physiol.*, v. 37, p 911-917, 1959
- COLLIGNAN, A. & RAOULT-WACK, A.L., Dewatering and Salting of Cod by Immersion in Concentrated sugar/salt Solutions, *Lbensm.-Wiss. U.-Technol.*, n.27, p. 259-269, 1994.
- CONWAY, J. ; CASTAIGNE, F. ; PICARD, G. et VOVAN, X. ; Mass Transfer considerations in the Osmotic Dehydration of Apples.; *Canadian Institute Food Science Technology*; vol 16, No 1, pp 25 - 29; 1983.
- CRANK, J. , *The Mathematics of Diffusion*, 1975, 2a. ed. Claredon Press - Oxford, England.
- CUTTING, C. L. ; The influence of Drying, Salting and Smoking on the Nutritive value of Fish ; *Fish in Nutrition*. Edited by E. Heen and R. Kreuzer; FAO, Rome - Italy; pp. 161 - 179; 1962.
- DALLA ROSA, M. , PINNAVAIA, G & LERICI, C.R.; La Desidratazione della frutta mediante osmosi diretta. Notta II. Esperienze di laboratorio ; *Industria Conserve*; vol 57, pp 3- 7; 1982.

- DAM H. & LUND E.; Fish Oils in relation to Blood Cholesterol and Cardiovascular Diseases. *Fish in Nutrition*. Edited by E. Heen and R. Kreuzer; FAO, Rome - Italy; pp. 277-281; 1962.
- Del VALLE, F. R. & NICKERSON, J. T., Studies on salting and drying fish I: Equilibrium Considerations in Salting, *Journal of Food Science*, (32), pp. 173-179. 1967a.
- Del VALLE, F. R. & NICKERSON, J. T., Studies on salting and drying fish II: Dynamic Aspects of the Salting of Fish, *Journal of Food Science*, (32), pp. 218-224. 1967b.
- ESCRICHE, I.; SERRA, J. A.; RIVERO, E.; Estudio de la Influencia de la Deshidratación Osmótica a vacío en el Salado de Bacalao (*Gadus morhua*); *Anales del I Congreso Ibero Americano de Ingeniería de Alimentos*, Campinas, p. 142-151, 1995
- FARKAS, D. F. & LAZAR, M.E. ; Osmotic Dehydration of Aple Pieces: Effect of Temperature and Syrup Concentration on Rates; *Food Technology*; vol. 23, p. 688-690; 1969.
- FRAZIER, W. C. and WESTHOFF, D. C., *Food Microbiology*, 3a ed., Mc Graw Hill Book Company, New York, N. Y., USA, 540 p., 1978
- GUHA, B. C. ; The Role of Fish in Human Nutrition.; *Fish in Nutrition*. Edited by E. Heen and R. Kreuzer; FAO, Rome - Italy; pp. 39 - 42 ; 1962.
- ISLAM, M. N. & FLINK, J. M.; Dehydration of potato. II. Osmotic concentration and its effect on air drying behaviour; *Journal of Food Technology*, vol. 17. pp 387 - 403; 1982.
- JAY, J.M.; *Modern Food Microbiology*; Van Nostrand Reinhold Company, New York, N. Y. USA, 328 p., 1970
- LABUZA, T.P., The effect of Water Activity on Kinetics of Food Deterioration, *Food Technology*, v,39, n.4, p. 36-41, 1980

- LAZARIDES, H. N., GEKAS, V. and MAVROUDIS, N., Apparent Mass Diffusivities in Fruit and Vegetables Tissues Undergoing Osmotic Processing, *Journal of Food Engineering*, (31), pp. 315-324. 1997.
- LANARA, Laboratório Nacional de Referência Animal; *Métodos Analíticos Oficiais para Controle de Produtos de Origem Animal e seus Ingredientes*; Ministerio da Agricultura, Seretaria Nacional de Defesa Agropecuária- Métodos Físico-Químicos, 1981
- LEITÃO, M. F., Microbiologia do Pescado Salgado *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos- Campinas- Brasil*, (13), p. 123-130, 1983
- LEITÃO, M. F. ; BERAQUET, N.J.; MANTOVANI, M. ; TELXEIRA-NETO ; ANGELUCCI, E.; KAI, M.; Variação da Atividade de água , Conteúdo de Umidade e Concentração de Sal Durante a Salga de Sardinhas Inteiras ou Evisceradas e Descabeçadas. Crescimento de *Cl. botulinum* tipo A e *Staphylococcus aureus* durante a salga; *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos- Campinas- Brasil*, v.20, n. 2, p 131-159, 1983
- LERICI, C. R. , PINNAVAIA, G. , DALLA ROSA, M. & BARTOLUCCI, L. Osmotic dehydration of fruit: influence of osmotic agents on drying behaviour and product quality; *Journal of food Science*; vol. 50, pp. 1217 - 1226; 1985.
- MAURO, M, A, ; *Cinética da desidratação Osmótica de Banana nanica*; Campinas, 1992, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas.
- MIGUEL, M.H. E KIECBUSCH, T.G.; Desidratação Osmótica de Frutas: Influência da Combinação de Solutos; *Anales del I Congreso Ibero Americano de Ingenieria de Alimentos*, Campinas, p. 142-151, 1995
- MOHSENIN, N. N.; *Physical Properties of Plant and Animal Materials: Struture, Physical Characteristics and Mechanical Properties*. 2 ed. Gordon and Beach Publisher, 1986
- MORAIS, C. & SILVEIRA, N., Alguns Aspectos da Estabilidade Química e Microbiológica do pescado Salgado, Prensado e Seco, *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos-Campinas-Brasil*, (24), 2, pp. 129-136, 1994.

- MOTARJEMI, Y. *A Study of Some Physical Properties of Water in Foodstuffs*, 1988, PhD. Thesis, Department of Food Engineering, Lund University, Lund, Sweden
- NEVES, E. S., *Estudo da Transferência de Massa em Carne Bovina Salgada Desidratada*, 1998, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, 115 p.
- MOYNE, CH., ROQUES, M. and WOLF, W., *Physical Properties of Foods*, vol. 2, *COST'90bis Proceeding*, 1987, Eds. Jowitt, R., Escher, F., Kent, M., Mc. Kenna, B., Roques, M., Elsevier Applied Science, London, England.
- NKETSIA-TABIRI, J. and SEFA-DEDEH, S. ; Optimization of Process conditions and Quality of Salted Dried Tilapia (*Oreochromis niloticus*), using Response Surface Methodology.; *Journal Sciences Food Agric.*; vol 69 . pp. 117-127 ; 1995.
- PINTO, L. A. A., *Cinética de secagem de Filé de Peixes: Uso de um Modelo Difusivo com Variação de Volume*. São Carlos, 1996, 154 p., Tese de Doutorado, Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
- RAOULT-WACK, A. L.; Recent Advances in The Osmotic Dehydration of foods; *Trends in Food Science and Technology*, Vol. 5, pp. 255-260.
- RODRIGUES, A. M.; *Secagem e Defumação de Filé de Peixe de Água Doce Tambacu (*Colossoma macropum* e *Colossoma mitrei*)*, Campinas, 1996, Dissertação (Mestrado em engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas.
- ROQUES, M., *Physical Properties of Foods*, vol. 2, *COST'90bis Proceeding*, Eds. Jowitt, R., Escher, F., Kent, M., Mc. Kenna, B., Roques, M., Elsevier Applied Science, London, England, 1987.
- SALES, R., *Processamento, Caracterização Química e Avaliação Nutricional de Despesca da Tilápia do Nilo (*Oreochromis (O.) niloticus*) em Dietas Experimentais com Ratos*, Campinas, 1995, Tese, Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.

- STANSBY, M. E.; Proximate Composition of Fish; *Fish in Nutrition*. Edited by E. Heen and R. Kreuzer; FAO, Rome - Italy; p. 55 - 60; 1962.
- STAHL R. & LONCIN, M., Prediction of Diffusion in solid Foodstuffs, *Journal of Food Process and Preservation*, (3), Nº 3, p. 213-223. 1979.
- SURONO, K.D., TAYLOR, A. and SMITH, G., The effect of different salting procedures and qualities of raw material on some nutrients during processing and storage of salted-dried mackerel, *International Journal of Food Science and Technology*, n.29, p 179-183, 1994
- TATINI, S. R., Influence of Food Environment on Growth of *Staphylococcus aureus* and Production of various Enterotoxins, *Journal Milk Food Technology*, v.36, p. 559-563, 1973.
- TORREGGIANI, D. ; FORNI, E. ; ERBA, M. L. & LONGONI, F. ; Functional Properties of Pepper Osmodehydrated in Hydrolyzed Cheese Whey Permeate with or without Sorbitol; *Food Research International*; vol 28, No 2, p. 161 - 166; 1995
- VIAL, C., GUILBERT, S. & CUQ, J.L.; Osmotic dehydration of kiwi fruits: Influence of process variables on the color and ascorbic acid content; *Sciences des Aliments*; vol. 11 p. 63-84; 1991.
- VIJAYANAD, P. ; CHAND, N. and EIPESON, W. E. ; Optimization of Osmotic Dehydration of Cauliflower.; *Journal of Food Processing and Preservation*; vol 19; p. 229 - 242; 1995
- VOSKRESENSKY, N. A., Salting of herring, *Fish as Food*, Vol III, ed. G. Borgstrom, Academic Press, New York, pp 107-131, 1965.
- WANG, W. & SASTRY, S. K.; Salt diffusion into vegetable tissue as a pretreatment for ohmic heating.: Determination of parameters and Mathematical Model Verification.; *Journal of Food Engineering*; vol 20; pp 311-323; 1993.
- WELTI, J.; PALOU, E.; LOPEZ-MALO and BALSEIRA, A.; Osmotic Concentration Drying of Mango Slices; *Drying Technology*, vol 13 (1&2), pp. 405 -416, 1995

- ZAITZEV, V., KIZEVETTER, I., LOGUNOV, L., MAKAROVA, L., MENDER, L. AND PODSIVALOV, V., *Fish Curing and Processing*, 1969, Ed. Mir Publisher, Moscow, 722 p.
- ZORRILLA, S. E. & RUBIOLO, A. C., Average NaCl Concentration in Cheese for Different Volume Ratios of Brine and Solid during Salting, *Journal of Food Science*, (56), 6, pp 1548-1551, 1991.
- ZUGARRAMURDI, A. & LUPIN, H. Estudio sobre el Salado de Anchoita. I. Equilibrio y Perfiles de Concentración, *Rev. Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem* p. 79-90, 1976.
- ZUGARRAMURDI, A. & LUPIN, H. M., Studies on Anchovy Salting II. Dynamics of the Process, *Rev. Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*, (7), pp. 25-38, 1977.

## APÊNDICE I

Raizes de  $\tan q_n = -\alpha q_n$

$\alpha$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$
$\infty$	1,5708	4,7124	7,8540	10,9956	14,1372	17,2788
9,0000	1,6385	4,7359	7,8681	11,0057	14,1451	17,2852
4,0000	1,7155	4,7648	7,8857	11,0183	14,1549	17,2933
2,3333	1,8040	4,8014	7,9081	11,0344	14,1674	17,3036
1,5000	1,9071	4,8490	7,9378	11,0558	14,1841	17,3173
1,0000	2,0288	4,9132	7,9787	11,0856	14,2075	17,3364
0,6667	2,1746	5,0037	8,0385	11,1296	14,2421	17,3649
0,4267	2,3521	5,1386	8,1334	11,2010	14,2990	17,4119
0,2500	2,5704	5,3540	8,3029	11,3349	14,4080	17,5034
0,1111	2,8363	5,7172	8,6587	11,6532	14,6870	17,7481
0	3,1416	6,2832	9,4248	12,5664	15,7080	18,8496

### Equações para a interpolação dos valores de $q_n$

$$q_1 = 1,62281 + 0,25913 * e^{[-(\alpha - 1,05339)/2,83401]} + 0,13013 * e^{[-(\alpha - 1,05339)/0,61493]}$$

$$q_2 = 4,73126 + 0,14573 * e^{[-(\alpha - 0,25385)/2,53665]} + 0,29948 * e^{[-(\alpha - 0,25385)/0,53034]}$$

$$q_3 = 7,86528 + 0,11342 * e^{[-(\alpha + 0,36393)/2,53381]} + 0,63897 * e^{[-(\alpha + 0,36393)/0,52352]}$$

$$q_4 = 11,00373 + 0,10764 * e^{[-(\alpha + 1,03134)/2,50732]} + 1,77001 * e^{[-(\alpha + 1,03134)/0,51393]}$$

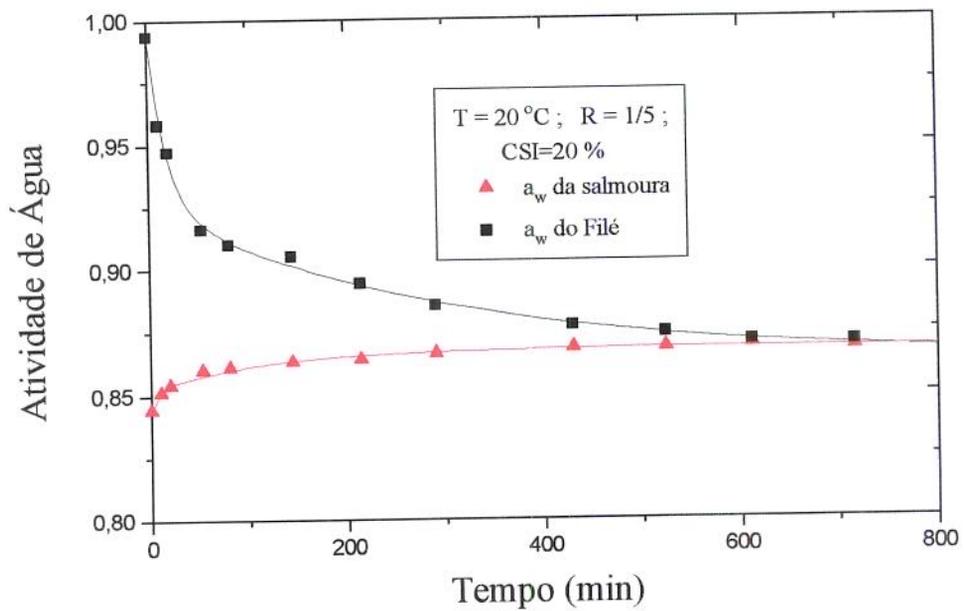
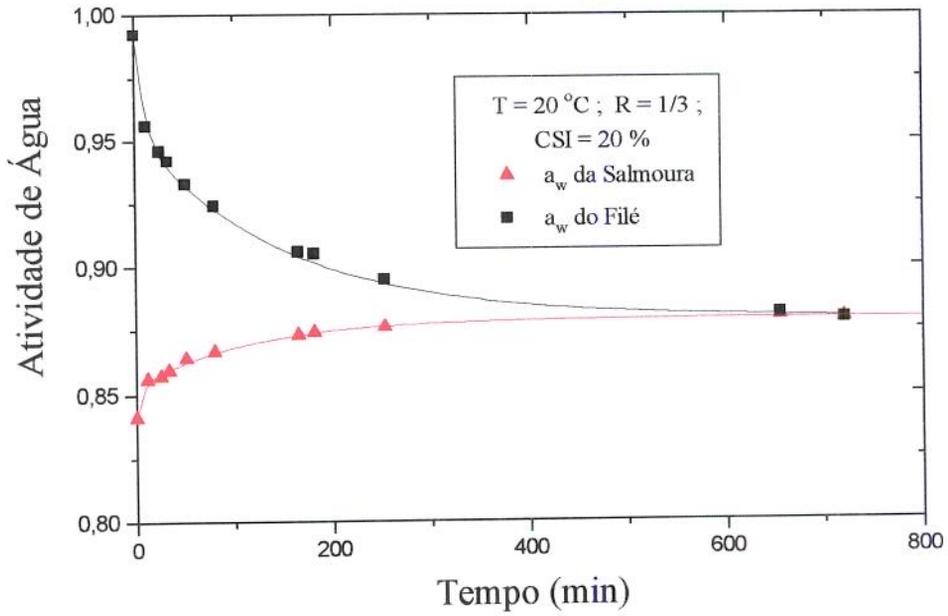
$$q_5 = 14,14356 + 0,11751 * e^{[-(\alpha + 1,89627)/2,51468]} + 7,65273 * e^{[-(\alpha + 1,89627)/0,51221]}$$

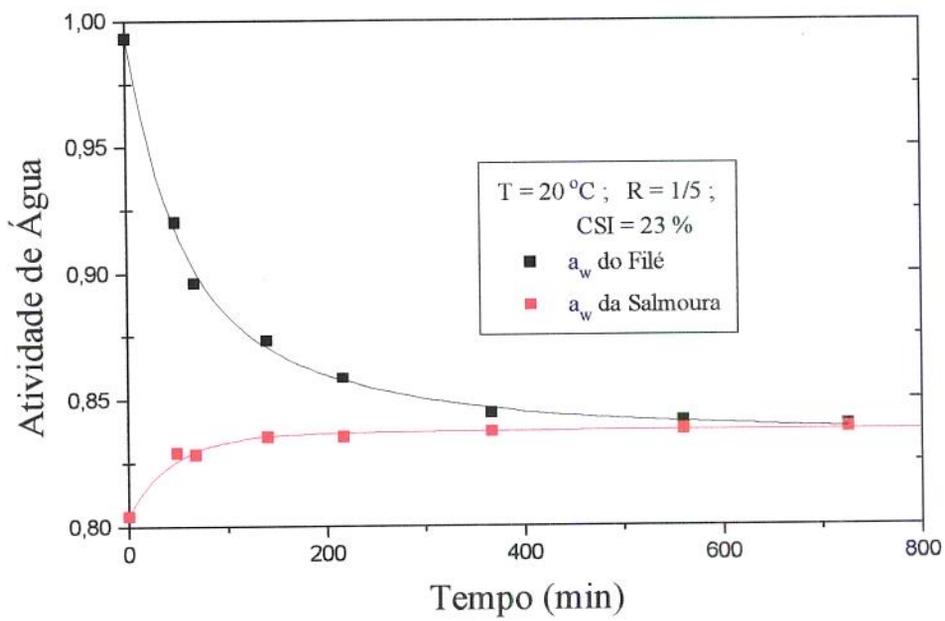
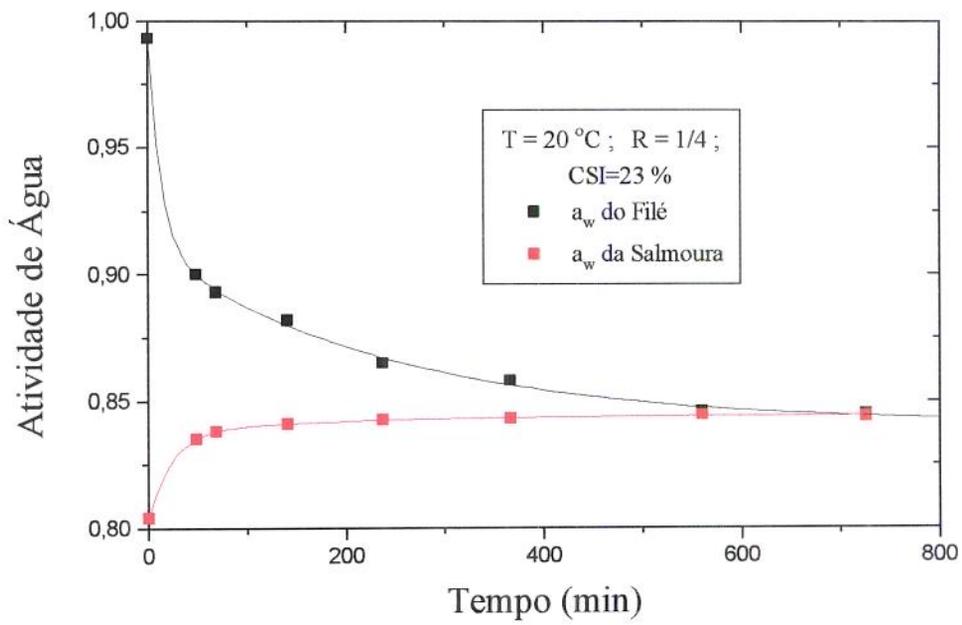
$$q_6 = 17,28392 + 0,15775 * e^{[-(\alpha + 3,13404)/2,52179]} + 67,71949 * e^{[-(\alpha + 3,13404)/0,51429]}$$

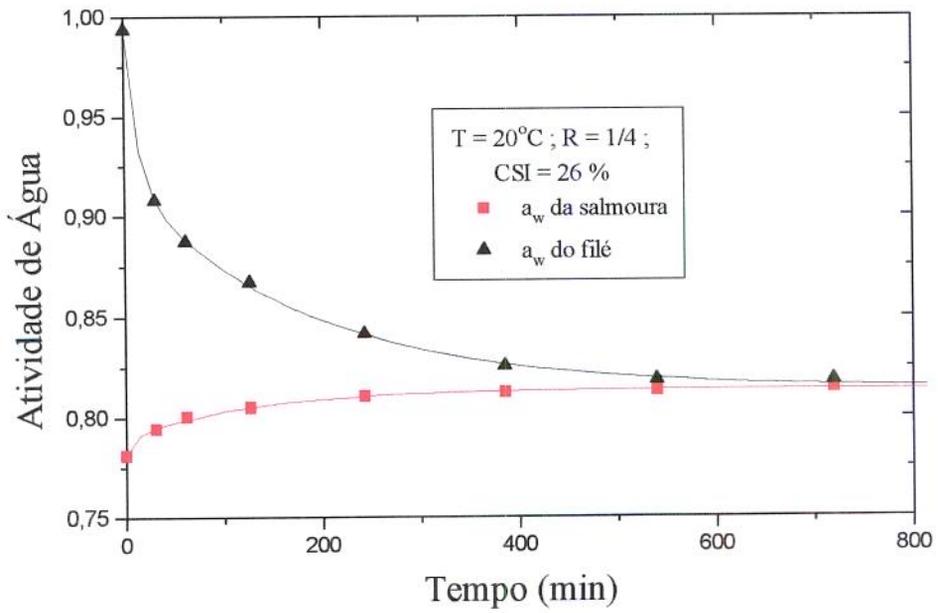
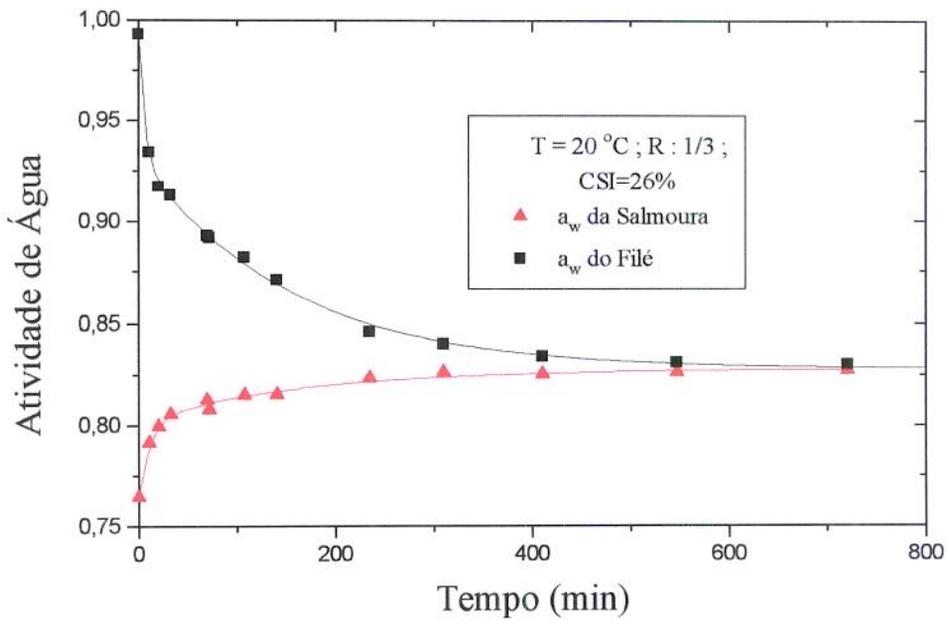
Em todos os casos o valor do coeficiente de determinação  $r^2$  foi igual a 1

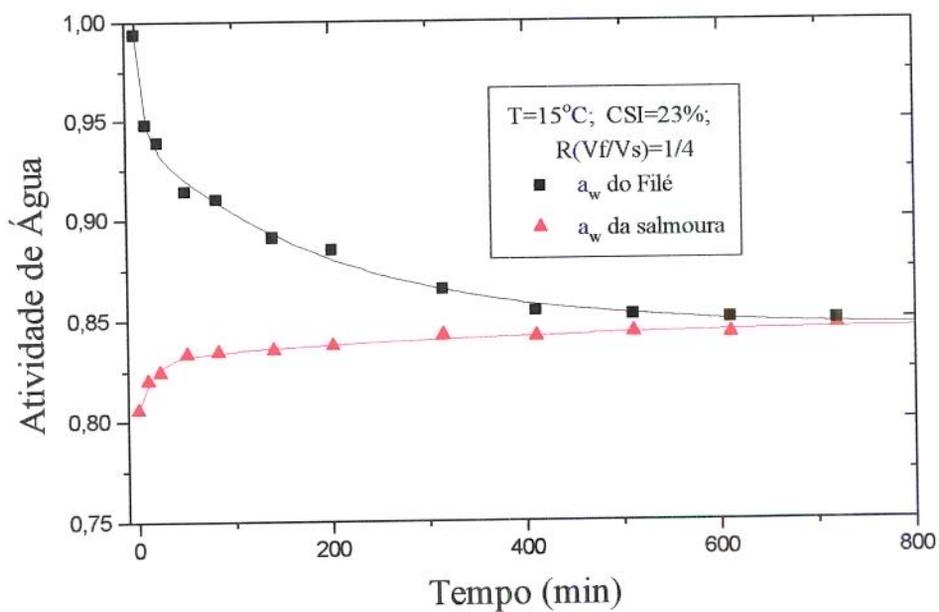
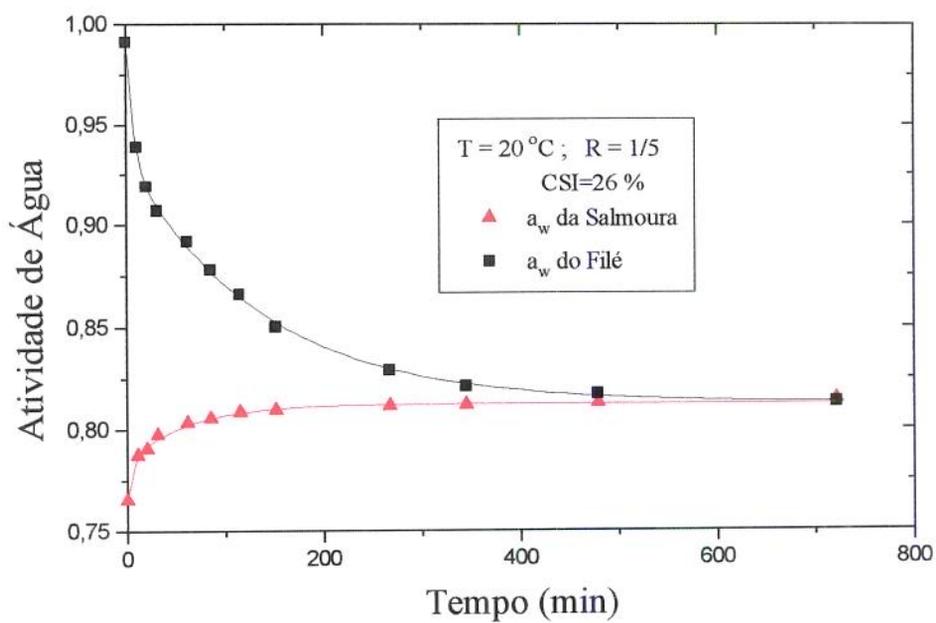
## APÊNDICE II

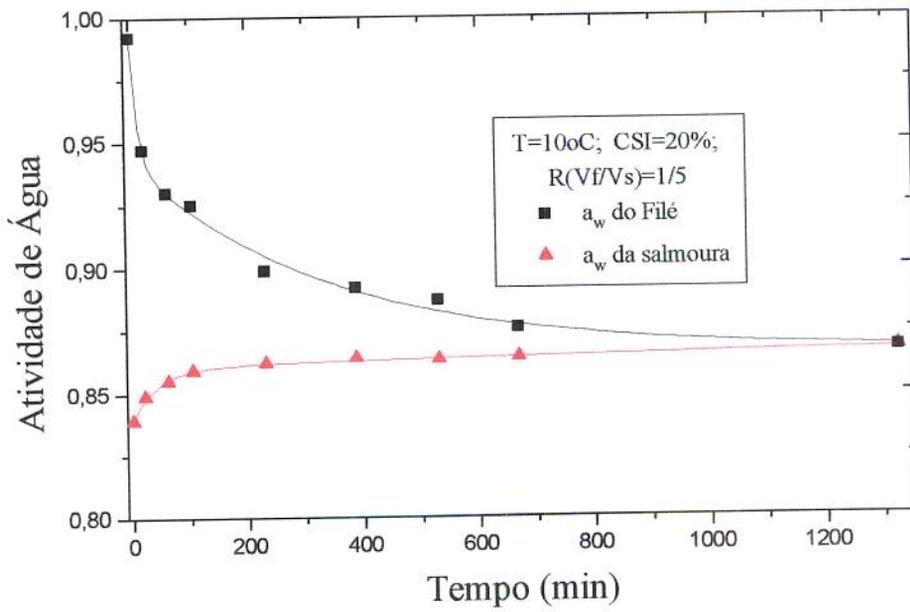
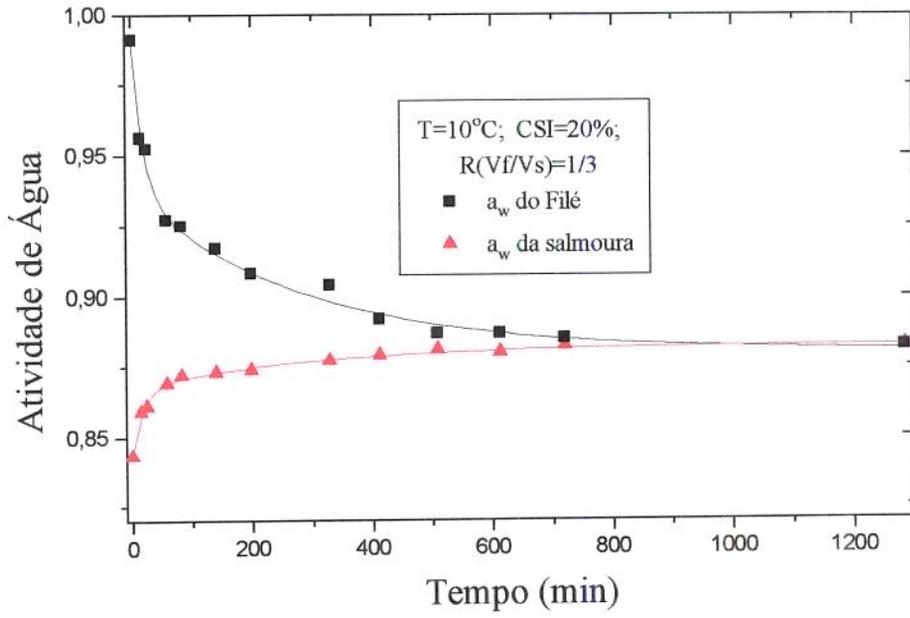
Atividade de Água no Filé e na Salmoura, às Temperaturas de 20, 15 e 10 °C em função do tempo

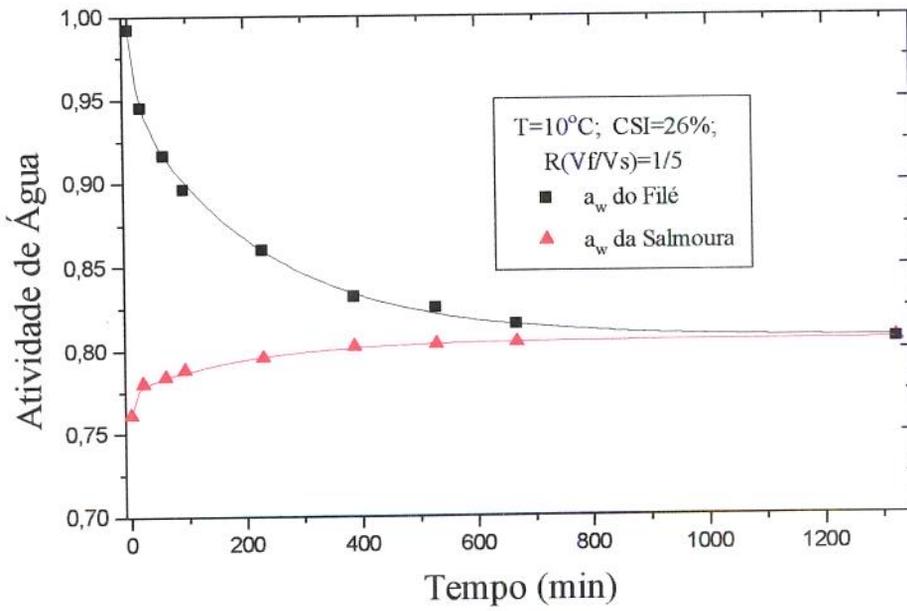
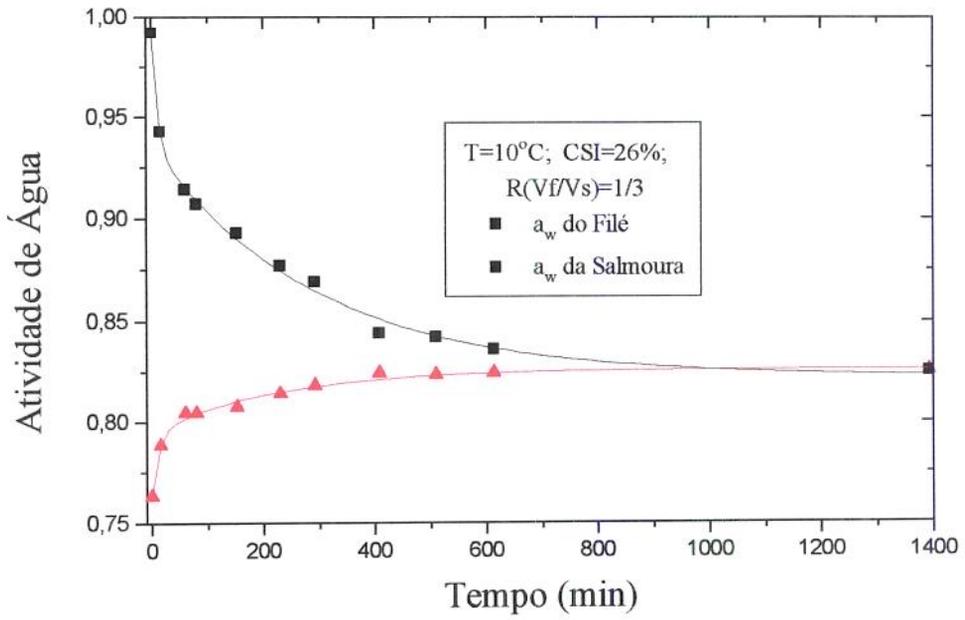












## APÊNDICE III

### MÉTODOS ANALÍTICOS

#### Determinação de Cloreto de Sódio

##### I. Princípio

Os cloretos são determinados após sua dissolução em água, sendo posteriormente precipitados através da titulação com uma solução de  $\text{AgNO}_3$  utilizando  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador. Enquanto houver cloretos em solução ocorre a formação de cloreto de prata que se precipita na forma de um sal branco, quando todo cloreto for esgotado começará a ocorrer a formação de cromato de prata que se precipita como um sal de cor vermelho-tijolo. O ponto de viragem ocorre, então quando a solução se torna levemente avermelhada.

##### II. Reagentes

Solução A: 23,8 g de acetato de zinco e 3 ml de ácido acético glacial diluídos em água destilada até 100 ml.

Solução B : 10,6 g de ferrocianeto de potássio dissolvidos em 100 ml de água destilada.

Obs.: acetato de zinco e ferrocianeto de potássio só são solúveis em água quente e não devem ser pesados em papel alumínio.

##### III. Procedimento

Pesa-se 2,5 g de amostra e coloca-se em balão volumétrico de 100 ml com aproximadamente 80 ml de água destilada, adiciona-se 2ml da solução A e agita-se por 5 minutos em banho fervente, a seguir adiciona-se 2 ml da solução B e agita-se por 15 minutos em banho. O volume deve ser aferido (100 ml) com a solução fria. Agita-se o balão e deve ser filtrada uma quantidade de solução até que esteja limpida, desta é retirada uma alíquota de 10 ml com pipeta volumétrica que deve ser titulada com  $\text{AgNO}_3$  0,1N usando 1ml de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador.

#### IV. Cálculos

Teor de cloreto de sódio (g de NaCl/100 g de amostra) =

$$\text{ml (AgNO}_3\text{)} \times \text{N(AgNO}_3\text{)} \times \text{mEq (NaCl)} \times 100 \times 100 / \text{peso da amostra} \times 10$$

### Determinação de Proteínas

#### I. Fundamento

As proteínas são determinadas avaliando-se o nitrogênio total da amostra pelo método de Kjeldahl, semimicro. A porcentagem de nitrogênio é multiplicada pelo fator 6,25 para expressá-la como proteínas.

Proteínas e compostos nitrogenados decompostos na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a quente (sulfato de potássio aumenta o ponto de ebulição do ácido sulfúrico de 180 para 400° C) produzem sulfato de amônia. O sulfato de amônia em presença de solução de hidróxido de sódio libera  $\text{NH}_3$  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. Para o cálculo das proteína bruta basta multiplicar o resultado pelo fator geral (6,25) ou específico (leite, arroz, etc. )

#### II. REAGENTES:

- \* Ácido sulfúrico p.a. (d =1,84, 98%)
- \* Solução de ácido bórico 2% com ind. misto
- \* Mistura catalisadora
- \* Hidróxido de sódio 50%
- \* Solução de ácido clorídrico 0,02 ou 0,1 N

#### III Procedimento:

1. Pesar quantitativamente em tubo de digestão:
  - Semi-micro Kjeldahl : aproximadamente 0,2 g de amostra

2. Acrescentar mistura catalisadora mais ácido sulfúrico:  
- Semi-microKjeldahl: 2 g de catalisador + 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
3. Passar os tubos para o bloco digestor, aquecer inicialmente a 50 -100 ° C e aumentar a temperatura de 50 ° C a cada 15 minutos até atingir 340/400 ° C, observando sempre o comportamento da amostra em função da sua composição.
4. Digerir até que o conteúdo dos tubos esteja transparente, de cor verde-azulado e a partir daí aquecer mais 30 minutos
5. Deixar esfriar os tubos e adicionar com cuidado  
- Semi- micro Kjeldahl: aproximadamente 10 ml de água destilada por tubo.
6. Colocar o tubo já diluído no destilador, neutralizar com NaOH 50% (aparecimento de cor escura do óxido de cobre formado). Recolher o destilado em erlemeyer com H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2% com indicador misto.  
- Semi- micro Kjeldahl: 10 ml de ácido bórico com indicador misto 15/20 ml NaOH 50%.
7. Recolher 100/150 ml do destilado dependendo do teor de nitrogênio na amostra.
8. Titular o destilado usando HCl 0,02 ou 0,1 N até que o indicador vire da cor verde para lilás, o que dá um pH ao redor de 4,5
9. Calcular:

$$\%N = \frac{\text{ml (HCl)} \times N(\text{HCl}) \times 0,014 \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

### Determinação de lipídios totais

#### I. Fundamentos

Os lipídios são extraídos sem aquecimento, de modo que os extratos podem ser utilizados para avaliar o grau de deterioração dos lipídios e o método pode ser usado tanto com produtos absolutamente secos, quanto com produtos com altos teores de água;

## II. Reagentes

- a. Metanol p.a.
- b. Clorofórmio p.a.
- c. Sulfato de sódio anidro p.a.
- d. Solução de sulfato de sódio 1,5% em água.

## III Procedimento

Produtos com teores de gordura acima de 20% (leite integral em pó, extrato hidrossolúvel de soja, amendoim, sementes, etc.) pesar entre 20 e 25 g. Produtos com porcentagem menor de 20%, pesar entre 3,0 e 3,5 g. É essencial que as amostras estejam completamente moídas.

Transferir as quantidades pesadas para os tubos de 70 ml e adicionar exatamente 10 ml de clorofórmio, 20 ml de metanol e 8 ml de água destilada. Tampar hermeticamente. Os volumes de solvente que foram adicionados (10, 20 e 8 ml) correspondem a uma relação em volume de 1:2:0,8; clorofórmio:metanol:água. Nessa proporção os três solventes coexistem em uma solução homogênea. Colocar os tubos no agitador rotativo por 30 minutos. Em seguida, adicionar exatamente 10 ml de clorofórmio e 10 ml da solução de sulfato de sódio 1,5 % , tampar e agitar vigorosamente por 2 minutos. A adição de mais clorofórmio e mais água muda a proporção para 2,0:2,0:1,8, causando a separação total do clorofórmio que carrega os lipídios (camada inferior), portanto, todos os lipídios da amostra ficam dissolvidos em 20 ml de clorofórmio .

Deixar separar as camadas de forma natural ou centrifugar a 1000 rpm por 2 minutos para acelerar a separação. Descartar a camada superior e filtrar rapidamente a inferior (para evitar a evaporação do clorofórmio) num tubo de 30 ml.

Se o filtrado estiver opaco ou com gotículas de água, adicionar aproximadamente 1 g de sulfato de sódio anidro, tampar e agitar para remover os traços de água. Filtrar novamente, a solução deve ficar límpida. Medir exatamente 5 ml do filtrado e transferir para um béquer de 50 ml previamente pesado (ou plaquinhas de Petri).

Colocar o béquer em estufa a 100 °C até evaporar o solvente (de 15 a 20 minutos). Resfriar em dessecador e pesar.

IV Cálculos:

$$\% \text{ lipídios totais} = \frac{P \times 4 \times 100}{G}$$

onde:

G = Peso da amostra em gramas

P = Peso dos lipídios ( em gramas) contidos nos 5 ml.

### Determinação de Cinzas

I Fundamento

Cinzas é um termo analítico equivalente ao resíduo inorgânico que fica depois de calcinar a matéria orgânica de uma amostra. As cinzas geralmente não são as mesmas substâncias inorgânicas presentes na amostra original, devido às perdas por volatilização ou interações químicas entre seus constituintes. A determinação de cinzas fornece uma indicação da riqueza da amostra em elementos minerais.

II. Procedimento

Pesar com exatidão de 0,1 mg, cerca de 3 a 5 g de amostra direto no cadinho de porcelana; carbonizar a amostra na chama do bico Bunsen, de forma suave até cessar o desprendimento de fumaça; colocar os cadinhos contendo as amostras carbonizadas no forno de mufla, elevando a temperatura lentamente até 550 a 600 °C e calcinando-se até a obtenção de cinzas claras. Esfriar os cadinhos contendo as cinzas em dessecado e pesar.

III. Cálculo

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{[(\text{peso do cadinho} + \text{cinzas}) - \text{peso de cadinho}] \times 100}{\text{peso da amostra (g)}}$$