

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

OBTENÇÃO DE UM EXTRATO AROMÁTICO DE  
CAMARÃO A PARTIR DE SEUS RESÍDUOS INDUSTRIAIS

*Mayumi Takeshita*  
Eng<sup>a</sup> Alimentos

*Prof. Dr. Emilio S. Contreras Guzmán*  
Orientador

Tese apresentada a Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrí-  
cola para a Obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Ao Masaru e Fabio, pelo  
Amor e Compreensão

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Emílio S. Contreras Guzmán, pela paciência, estímulo, dedicação constante e orientação segura na execução deste trabalho.
- À Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, na pessoa do Prof. Dr. Jorge Leme Junior, pela oportunidade para a realização deste trabalho.
- À Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Amélia Chaib Moraes, pelo interesse e colaboração na análise sensorial.
- Às Prof.<sup>as</sup> Lúcia Valente Soares e Maria Regina Bueno Franco, pelo auxílio na execução das análises cromatográficas.
- À FAPESP e ao CNPq, pela concessão de bolsa de estudo.
- À COMPESCA (Cooperativa Mista de Pesca Nipo Brasileira) pelo fornecimento da matéria-prima.
- À Liotécnica Química Ltda pela liofilização dos extratos.
- A todos que, de alguma maneira, colaboraram para a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE QUADROS	<i>i</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>iv</i>
RESUMO	<i>vi</i>
SUMMARY	<i>viii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Disponibilidade de Matéria-Prima	3
2.2. Composição Química dos Resíduos de Camarão	6
2.2.1. Componentes dos resíduos	6
2.2.2. Composição química geral	8
2.3. Aproveitamento de Resíduos	9
2.4. Origem do Aroma e Sabor ("Flavor") das Carnes dos Animais Terrestres e Marinhos	13
2.5. Liofilização	22
2.6. Extração, Preparo e Avaliação dos Voláteis do "Flavor"	27
2.6.1. Preparação da amostra	27
2.6.1.1. Análises dos voláteis totais	28
2.6.1.2. Análise direta dos vapores do "Headspace"	28
2.6.2. Isolação e Concentração dos voláteis totais	30



	Página
3.2.5.4. Cinzas	42
3.2.5.5. Cálcio	42
3.2.5.6. Lipídeos totais	42
3.2.6. Adição de suportes para melhorar a fixação dos compostos aromáticos durante a liofilização	44
3.2.7. Avaliação sensorial dos extratos liofilizados de camarão com suportes ou fixadores	46
3.2.8. Estudo dos voláteis por cromatografia gasosa	47
3.2.8.1. Captação dos voláteis por cromatografia gasosa	47
3.2.9. Preparação do extrato de resíduo de camarão na sua condição definitiva para uso em fórmulas alimentares	49
3.2.10. Formulação de produtos alimentícios usando-se extrato liofilizado de camarão	50
3.2.10.1. "Consomê"	50
3.2.10.2. Sopa creme	51
3.2.10.3. Biscoito com aroma de camarão	52
3.2.11. Análise sensorial dos produtos formulados na base de extrato liofilizado de camarão	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Composição Centesimal dos Diferentes Tipos	

	Página
de Resíduos	55
4.2. Influência dos Diferentes Tipos de Cocção	57
4.3. Avaliação Sensorial dos Extratos obtidos por Diferentes Métodos de Cocção	61
4.4. Influência dos Tipos de Resíduos na Obtenção do Extrato Aromático	62
4.5. Cromatografia Gasosa	68
4.5.1. Otimização dos parâmetros de captura de voláteis e das condições para a análise cromatográfica	68
4.5.1.1. Estudo dos parâmetros adicionais realizados com extrato liofilizado de resíduo de camarão tipo III	69
a) Quantidade de amostra	69
b) Influência da reconstituição da amostra em água antes da captura de voláteis	69
c) Influência da temperatura de aquecimento da amostra	75
d) Tempo de captura dos voláteis	75
4.5.2. Estudo comparativo dos voláteis das preparações liofilizadas	80
4.5.3. Uso de suportes ou fixadores para melhores a retenção de voláteis durante a liofilização	83

	Página
4.5.4. Mudanças na composição de voláteis durante a estocagem	89
4.5.5. Voláteis do éter etílico purificado e do óleo de milho	94
4.6. Preparo do Extrato Final para Estudos de Estocagem e Formulações Específicas	101
4.7. Formulação de Produtos Empregando o Extrato Aromatizante Final	102
4.7.1. Avaliação na forma de "consomê"	102
4.7.2. Avaliação em sopas cremes	104
4.7.3. Influência do sal na avaliação sensorial	106
4.7.4. Influência da acidez na avaliação sensorial do extrato	107
4.7.5. Avaliação em biscoito tipo coquetel	108
5. CONCLUSÕES	111
6. SUGESTÕES PARA ESTUDO POSTERIOR	113
7. BIBLIOGRAFIA	114



## ÍNDICE DE QUADROS

Página

## QUADRO Nº

01 - PESCADO DESEMBARCADO NOS ENTREPOSTOS E INDÚSTRIAS PESQUEIRAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1973-1978	4
02 - COTAÇÃO MÉDIA MENSAL EM CR\$/Kg NO ATACADO DO CEAGESP, E O TOTAL COMERCIALIZADO EM Kg DE CAMARÃO	5
03 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA PERCENTUAL DE RESÍDUOS DE CAMARÃO FRESCO, DE CAMARÃO DE TAMANHO INFERIOR AO COMERCIAL E DA MISTURA DESTES	8
04 - INGREDIENTES PARA A FORMULAÇÃO DO "CONSOMÉ" DE CAMARÃO UTILIZANDO DISTINTAS PORCENTAGENS DO EXTRATO LIOFILIZADO DE CAMARÃO	50
05 - INGREDIENTES PARA A FORMULAÇÃO DA SOPA CREME DE CAMARÃO, UTILIZANDO DISTINTAS PORCENTAGENS DE EXTRATO LIOFILIZADO DE CAMARÃO E EXTRATO "FLAVORIZANTE" COMERCIAL	51
06 - INGREDIENTES PARA A FORMULAÇÃO DE BISCOITO TIPO COQUETEL, USANDO EXTRATO LIOFILIZADO DE CAMARÃO E O EXTRATO "FLAVORIZANTE" COMERCIAL	52
07 - INGREDIENTES DA MISTURA PARA AROMATIZAR EXTERNAMENTE OS BISCOITOS	54
08 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS PRINCIPAIS TIPOS DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DE CAMARÃO COLETADOS NA	

QUADRO Nº	Página
INDÚSTRIA	56
09 - QUANTIDADES MÉDIAS DE CALDO RECUPERADO DE RESÍDUOS DE CAMARÃO (TIPO I) OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE COCÇÃO	58
10 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CALDOS DE RESÍDUOS DE CAMARÃO (TIPO I) OBTIDOS POR DISTINTOS MÉTODOS DE COCÇÃO	59
11 - RESULTADOS MÉDIOS DOS PARÂMETROS ODOR E SABOR PARA EXTRATOS LIOFILIZADOS DE RESÍDUOS DE CAMARÃO DO TIPO I, PREPARADOS POR 3 SISTEMAS DE COCÇÃO	61
12 - VALORES MÉDIOS DAS QUANTIDADES DE CALDO RECUPERADO DE RESÍDUOS DE CAMARÃO TIPO I E III, PROCESSADOS EM RECIPIENTES SOB PRESSÃO	62
13 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CALDOS OBTIDOS DE RESÍDUOS DE CAMARÃO TIPO I E TIPO III, PROCESSADOS À PRESSÃO	64
14 - RESULTADOS MÉDIOS DOS PARÂMETROS DE ODOR E SABOR DOS EXTRATOS DE RESÍDUOS DE CAMARÃO DOS TIPOS I E III QUE FORAM LIOFILIZADOS JUNTAMENTE COM OS DIVERSOS SUPORTES OU FIXADORES	65
15 - DADOS DA EXTRAÇÃO E PREPARO DO EXTRATO LIOFILIZADO	101
16 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO EXTRATO DE CAMARÃO EMPREGADO NAS FÓRMULAS ALIMENTARES	102
17 - VALORES MÉDIOS DOS PARÂMETROS ODOR E SABOR PARA EXTRATO LIOFILIZADO DE RESÍDUOS CAMARÃO, QUANDO EMPREGADO EM "CONSUME"	102

## QUADRO Nº

18 - RESULTADOS MÉDIOS DOS PARÂMETROS ODOR E SABOR PARA EXTRATO LIOFILIZADO DE RESÍDUOS DE CAMARÃO E DO EXTRATO "FLAVORIZANTE" COMERCIAL APLICADOS EM SOPA CREME	104
19 - RESULTADOS MÉDIOS DOS PARÂMETROS ODOR E SABOR EM "CONSOMÊ" DE CAMARÃO COM QUANTIDADE VARIÁVEIS DE SAL	106
20 - RESULTADOS MÉDIOS DOS PARÂMETROS ODOR E SABOR DO EXTRATO LIOFILIZADO DE CAMARÃO EM "CONSOMÊ" COM DIFERENTES PORCENTAGENS DE ÁCIDO CÍTRICO	107
21 - RESULTADOS MÉDIOS DOS PARÂMETROS ODOR E SABOR DOS BISCOITOS AROMATIZADOS COM EXTRATO DE CAMARÃO E COM EXTRATO "FLAVORIZANTE" COMERCIAL	109

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA Nº	Página
01 - SISTEMA DE APRISIONAMENTO EM PORAPAK Q POR SUCCÃO	57
02 - FLUXOGRAMA DA OBTENÇÃO DE EXTRATO AROMÁTICO A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAMARÃO	59
03 - MODELO DA FICHA UTILIZADA NA AVALIAÇÃO SENSORIAL DOS EXTRATOS DE CAMARÃO	43
04 - FLUXOGRAMA PARA OBTENÇÃO DE EXTRATO AROMÁTICO DE CAMARÃO COM O USO DE SUPORTES OU FIXADORES PARA MELHORAR A RETENÇÃO DOS VOLÁTEIS	45
05 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DA RECONSTITUIÇÃO DO EXTRATO LIOFILIZADO DE RESÍDUO DE CAMARÃO TIPO III; CAPTURA DE VOLÁTEIS REALIZADA À TEMPERATURA AMBIENTE	72
06 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DA RECONSTITUIÇÃO DO EXTRATO LIOFILIZADO DE RESÍDUO DE CAMARÃO TIPO III; CAPTURA DE VOLÁTEIS REALIZADA COM AQUECIMENTO A 70°C E AGITAÇÃO CONSTANTE	74
07 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE AQUECIMENTO DA AMOSTRA NA COMPOSIÇÃO DE VOLÁTEIS DO EXTRATO LIOFILIZADO DE RESÍDUOS DE CAMARÃO TIPO III	77
08 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CAPTURA NA COMPOSIÇÃO DOS VOLÁTEIS DO EXTRATO DE	

FIGURA N°	Página
CAMARÃO TIPO III	79
09 - COMPOSIÇÃO DE VOLÁTEIS DOS RESÍDUOS DE CAMARÃO ANALISADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA EM COLUNA CAPILAR COM SF96C0880	82
10 - CROMATOGRAMAS COMPARATIVOS DOS EXTRATOS LIOFILIZADOS COM E SEM SUPORTES PARA MELHORAR A RETENÇÃO DOS VOLÁTEIS USANDO RESÍDUOS DE CAMARÃO TIPO I	83
11 - CROMATOGRAMAS COMPARATIVOS DOS EXTRATOS COM E SEM SUPORTE PARA MELHORAR A RETENÇÃO DOS VOLÁTEIS, USANDO RESÍDUOS DE CAMARÃO TIPO III	88
12 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO ÓLEO VEGETAL NA AMOSTRA PREVIAMENTE LIOFILIZADA PARA AVALIAR O EFEITO DA RETENÇÃO DURANTE O DESENVOLVIMENTO DO TESTE DE CAPTURA DOS VOLÁTEIS	91
13 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DA ESTOCAGEM NA PERDA DE VOLÁTEIS, USANDO RESÍDUOS DE CAMARÃO TIPO III	93
14 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM E DOS SUPORTES UTILIZADOS DURANTE A LIOFILIZAÇÃO, USANDO RESÍDUOS DE CAMARÃO TIPO I	96
15 - CROMATOGRAMAS MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ESTOCAGEM E DOS SUPORTES UTILIZADOS DURANTE A LIOFILIZAÇÃO, USANDO RESÍDUOS DE TIPO III	98
16 - CROMATOGRAMAS DE VOLÁTEIS PRÓPRIOS DO ÓLEO VEGETAL E DO SOLVENTE DE INJEÇÃO USADOS NA ANÁLISE DOS EXTRATOS DE CAMARÃO	100

## RESUMO

Na presente pesquisa, estudou-se o aproveitamento dos resíduos da industrialização de camarões para se obter extratos aromáticos a serem utilizados em fórmulas alimentares.

Foram estudadas 3 tipos de resíduos: tipo I, camarões sete barbas de tamanho menor que os comercializáveis e danificados, tipo II, resíduos de camarões rosa provenientes do descascamento manual; e tipo III, resíduos de camarões sete barbas originados do descascamento mecânico.

O processo constou de: cocção dos resíduos em recipiente aberto, ou sob pressão, ou sob injeção de vapor; seguido de uma prensagem dos resíduos, produzindo um extrato líquido. Uma parte deste extrato foi liofilizado diretamente e avaliado por uma equipe de provadores e analisada a composição química. Tais dados mostraram que a cocção sob pressão deu os melhores resultados.

Foram adicionados, como fixadores do flavor: maltodextrina, amido de milho, goma arábica e óleo de milho nos vários extratos obtidos de resíduos tipo I e III. A avaliação sensorial dos extratos mostrou que a intensidade do flavor era função do tipo de resíduo, sendo maior para resíduo do tipo I. De um modo geral os fixadores do flavor não propiciaram melhora na retenção durante a liofilização, com exceção do óleo de milho que melhorou significativamente o sabor ( $p < 0.05$ ). Entretanto a maltodextrina e o óleo de milho mostraram efeitos benéficos para a preservação do aroma após 3 meses de estoca-

gem.

Os compostos voláteis do headspace, dos resíduos tipo I e III, capturados a 25°C, 50°C e 70°C foram analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar. Os cromatogramas dependeram da temperatura e do tipo de resíduo. Os voláteis coletados a 70°C deram cromatogramas mais adequados para a caracterização das amostras. Os resíduos tipo I apresentaram maior número e quantidades de compostos de volatilidade média, com tempos de retenção entre 16 e 50 minutos. Entretanto, os resíduos tipo III mostraram maior número de compostos leves, com tempos de retenção abaixo de 15 minutos.

O efeito da adição de fixadores refletiu-se nos esquemas cromatográficos. A mudança mais relevante foi observada na amostra com óleo de milho que não apresentou picos, devido a retenção total dos voláteis.

Após a definição das condições para a obtenção do melhor extrato, este foi aplicado em "consomê", sopa creme e biscoitos salgados. Nestes produtos a inclusão de 1,5% do extrato liofilizado foi suficiente para conferir "flavor" característico de camarão.

## SUMMARY

This research deals with the utilization of shrimp wastes to prepare an extract of shrimp flavor for the food industry.

Three types of wastes were examined: type I, consisted of sea bobs which were either smaller than those of commercial size or damaged; type II, was made up of residues from the manually peeled pink shrimp and type III was constituted mainly of shells derived from the mechanical peeling of sea-bobs.

The process involved the cooking of the residues in an open container, a pressure-cooker or with live steam, followed by pressing to produce a liquid extract. A part of this extract was freeze-dried directly, and then evaluated by the panel test and analysed for chemical composition.

These data showed that cooking under pressure gave the best results.

To a number of extracts prepared from type I and type III wastes by cooking under pressure, maldextrin, corn starch, arabic gum or corn oil were added to improve fixation of volatiles. Sensory evaluation of the extracts showed that flavor intensity was a function of the type of residue, being higher for the type I wastes. As rule, flavor fixatives did not improve, retention during freeze-drying, with the exception of the corn oil that improved the taste significantly ( $p < 0.05$ ). Corn oil and maldextrin did show advantages in keeping the quality of flavor after three months of storage.



Type I and type III headspace extracts collected at 25°C, 50°C and 70°C, were analysed by gas chromatography in a capillary column. The chromatograms were dependent on the type of wastes and collection temperature. Volatiles collected at 70°C yielded chromatograms that were adequate for sample characterization. Type I volatiles consisted mainly of compounds with intermediate retention time ( $t_r$ ) ranging from 16 to 50 minutes. Type III volatiles showed a large number of light compounds with retention time ( $t_r$ ) below 15 minutes.

The effect of the addition of fixatives was evident in the chromatogram. The most relevant change was noticed in the sample containing corn oil which did not show any peaks, owing to complete retention of the volatiles.

A shrimp extract prepared under the best conditions established during the present work was employed to prepare shrimp flavoured consomè, cream soup and cream crackers. The addition of 1.5% of the freeze-dried shrimp extract to all the above mentioned products was sufficient to produce a characteristic shrimp flavor.

## I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se enfatizado o aproveitamento dos resíduos da indústria de alimentos pois, além de atenuar um problema ecológico diminuindo a carga de poluentes sólidos ou líquidos, eles constituem uma fonte potencial de alimentos e produtos industriais.

No caso dos recursos pesqueiros, especialmente dos crustáceos, a industrialização gera resíduos que podem chegar a 70% da matéria-prima. Sendo as despesas das operações extra<sup>ti</sup>vas elevadas, a maximização do uso das capturas é um aspecto de primordial importância.

Os resíduos de camarão poderiam ser aproveitados na obtenção de: farinha para rações, quitina e quitosano, proteí<sup>ni</sup>as solúveis, carotenóides e outros produtos que dependem não tanto de dificuldades técnicas, mas da criatividade dos tecnó<sup>lo</sup>gos.

O objetivo do presente trabalho foi examinar a possibilidade de obter extratos com aroma de camarão usando os diversos tipos de resíduos disponíveis na indústria. A idéia não é nova e sua fabricação já foi tentada usando cascas de camarão ou crustáceos inteiros. Os extratos assim obtidos eram pouco intensos e o aroma às vezes ficava completamente desca<sup>ri</sup>terizado devido aos processamentos inadequados. As indús<sup>tri</sup>as de alimentos ainda reclamam da necessidade de um extrato de camarão realmente característico e persistente.

Atualmente conhece-se melhor os mecanis<sup>mo</sup>s físico-quí<sup>m</sup>

nicos que levam à formação do aroma (flavor) de produtos animais. Tal conhecimento permite escolher os parâmetros adequados para maximizar o desenvolvimento do aroma e por outro lado diminuir as perdas ou as mudanças do aroma nas operações posteriores de concentração e desidratação.

Os extratos aromáticos do presente trabalho foram preparados por uma sequência de técnicas que envolve a extração do aroma em fase líquida e posterior desidratação por liofilização. Ênfase maior foi dada à qualidade do aroma e não aos rendimentos de extração de proteínas.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Disponibilidade de Matéria-Prima

Os crustáceos em geral têm uma grande aceitação no mercado mundial e sua exploração, industrialização e comercialização cresceram bastante nas últimas décadas. A maior industrialização agravou também os problemas dos resíduos constituídos pelos exoesqueletos. Frequentemente estes tipos de resíduos são lançados ao mar tão logo os crustáceos sejam capturados, ou então, são descartados em áreas próximas às instalações industriais, ou são ocasionalmente utilizados na fabricação de farinha para consumo animal.

Os resíduos de alguns crustáceos chegam a atingir 85% do peso inicial da espécie considerada (69), e no caso dos camarões, o seu cefalotórax constitui entre 29% e 44% (13,69,86), dependendo da espécie, do processamento empregado e do seu tamanho.

De acordo com IWAI (42,43), na costa centro-sul do Brasil, são exploradas 6 espécies de camarão. Porém, outras 4 também podem ser encontrados em pequena quantidade, misturadas com as demais. A denominação "camarão rosa" é usada indistintamente, para 2 espécies: *Penaeus brasiliensis*, Latreille e *Penaeus paulensis*, Pérez Farfante. Os de menor tamanho, jovens ou sub-adultos, são chamados "camarão médio" ou "camarão-ferro" na região de captura ou nos mercados (43). Outras espécies capturadas comercialmente são os: camarão sete barbas

(*Xiphopenaeus kroyeri*, Heller); camarão legítimo ou camarão branco (*Penaeus schmitti*, Burkenroad), camarão santana ou camarão-vermelho (*Hymenopenaeus mülleri*, (Bate)) e camarão argentino (*Artemesia longinaris*, Bate).

Em termos de volume de captura, o camarão sete barbas é o que representa mais, porém do ponto de vista do valor comercial, o camarão rosa é muito mais significativo, como pode ser observado nos Quadros nº 1 e 2.

Quadro nº 1: Pescado desembarcado nos Entrepostos e Indústrias Pesqueiras do Estado de São Paulo, 1973-1978, em toneladas.

produto	1973	1974	1975	1976	1977	1978*
Camarão legítimo (t)	284	153	256	280	314	58
Camarão sete barbas (t)	6.049	5.489	4.744	5.756	6.512	2.370
Camarão rosa (t)	1.509	1.746	1.548	1.495	1.669	501

Fonte: Prognóstico 78/79 (70)

(\*) 1978: até março

Quadro nº 2: Cotação média mensal em CR\$/Kg, no atacado do CEAGESP, e o total comercializado em Kg de camarão.

Nome do Produto	1978		1979		1980	
	Preço Médio Mensal derado CR\$/Kg	Total Comercializado Kg	Preço Médio Mensal derado CR\$/Kg	Total Comercializado Kg	Preço Médio Mensal derado CR\$/Kg	Total Comercializado Kg
Camarão Rosa	139.86	960.926	236.06	771.449	414.67	711.918
Camarão Médio	57.00	1.035.089	100.38	1.304.165	208.93	839.247
Camarão Sete Barbas	20.56	1.412.366	39.55	1.622.778	76.53	1.195.665

Fonte: Boletim Anual-CEAGESP ( 9,10,11)

Uma condição fundamental e indispensável para a utilização destes resíduos na alimentação humana é que sejam manipulados em condições higiênico-sanitárias satisfatórias; caso a temperatura de estocagem e o manuseio não sejam adequados, podem ocorrer mudanças bioquímicas devido a alta atividades das enzimas, tais como: catepsinas, peptidases, decarboxilases, deaminases e outras. A ação das enzimas autolíticas do músculo do camarão e do trato digestivo, produz um aumento da população bacteriana, já que as enzimas degradam as proteínas, musculares em polipeptídeos e aminoácidos, os quais enriquecem o substrato natural e ficam então disponíveis para o crescimento de importantes microrganismos (41,68). É então, por estes motivos que esta parte do camarão merece os mesmos cuidados da parte comestível, como por exemplo uma boa higienização, remoção dos detritos, resfriamento, congelamento, estocagem em temperatura adequada, etc (68).

## 2.2. Composição Química dos Resíduos de Camarão

### 2.2.1. Componentes dos resíduos

O exoesqueleto do camarão é composto basicamente de quitina, que é um polímero composto de cadeias não ramificadas do tipo  $\beta$  (1-4) N-acetil D-glucosamina, cuja estrutura é semelhante à da celulose e está sempre associada a uma fração proteica, ligadas através de enlaces covalentes (33) e a um material inorgânico constituído principalmente de carbonato de cálcio, sendo este o responsável pela sua rigidez.

Na análise de composição, a quitina é expressa na forma de fibra.

Nas análises dos lipídeos dos resíduos de camarão efetuadas por KRZECZKOWSKI (55) em camarão rosa (*Pandalus borealis*), constatou-se que possuem uma alta porcentagem de ácidos graxos polinsaturados com vinte e vinte e dois carbonos, os quais geralmente estão associados com fosfolípidos de estrutura.

A composição dos ácidos graxos dos camarões de água salgada, depende da dieta e da espécie, como foi comprovado por ENZLER et al. (20). Nos estudos realizados por GALLAGHER et al. (30) na carne de camarões da Baía de São Francisco (*Artemia salina*), os ácidos graxos mais importantes eram: C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub>, C<sub>18:1</sub> e C<sub>20:5</sub>. Neste estudo não foi encontrado o C<sub>22:6</sub>. Porém, KRZECZKOWSKI (55) encontrou-o em grande quantidade nos resíduos de camarão, atingindo 13,4% dos ácidos graxos totais. A porcentagem de ácidos graxos polinsaturados nos resíduos (42,5%) e na carne crua de camarão (47 a 48%) é maior do que no camarão inteiro (38%). Isto é explicado pelo seguinte fato: nos processos industriais de descascamento e remoção dos detritos, usa-se muita água e esta, carregaria os materiais solúveis e partículas finas, principalmente dos intestinos (55).

As análises dos solúveis aquosos de camarão, obtidos pelo tratamento a vapor e posterior prensagem, demonstraram que neles, há uma quantidade de vitaminas hidrossolúveis, das quais destacam-se a vitamina B<sub>12</sub> e as do complexo B (13).

Quanto ao pigmento na casca do camarão, pode-se destacar o carotenóide conhecido como astaxantina. A classificação dos camarões, geralmente é feita conforme o grau de coloração



de suas cascas, em três tipos básicos: rosa, marrom e branco (68).

Vários estudos revelaram que o óleo obtido através da extração nos resíduos de camarão ou camarão seco, com éter, apresentou propriedades antiraquiticas (12).

### 2.2.2. Composição química geral

HANSEN (34) constatou que há uma variação na composição química entre os diferentes tipos de resíduos de camarão. O camarão de tamanho inferior ao comercial, tinha uma composição diferente quando descascados manual ou mecanicamente. Estes dados estão escritos no Quadro nº 3.

Quadro nº 3: Composição química percentual de resíduos de camarões frescos, de camarões de tamanho inferior ao comercial e da mistura destes.

	A		B		C		D	
	Base Úmida	Base Seca	Base Úmida	Base Seca	Base Úmida	Base Seca	Base Úmida	Base Seca
Proteína crua	8.24	31.24	10.59	39.28	15.18	60.53	10.39	39.31
Gordura	0.64	2.43	1.09	4.05	1.28	5.11	0.95	3.59
Fibra crua	5.07	19.22	4.21	15.66	1.51	6.02	4.13	15.62
Cinzas	9.79	37.11	8.31	30.91	4.60	18.34	8.32	31.48
Água	76.26	-	75.80	-	77.43	-	76.21	-

Fonte: Hansen. Notas sobre a industrialização de camarão (34)

- A = Resíduos de camarões descascados à máquina
- B = Resíduos de camarões descascados manualmente
- C = Camarões de tamanho inferior do comercial
- D = Mistura de A, B e C

Pode-se verificar que no processo manual, há uma menor remoção de material protéico do que no processo mecânico. Tais observações foram constatadas também por HACKMAN (33).

### 2.3. Aproveitamento de Resíduos

No Brasil, existe uma legislação específica referente aos resíduos, que é controlada pela SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DA PESCA (SUDEPE), por meio da portaria nº 203 de 03/04/1970. Nela determina-se a proibição do lançamento, em água interiores, e no mar territorial brasileiro, de resíduos de pescado resultantes de sua descamação, evisceração e decapitação.

Atualmente, o uso mais comum dos resíduos sólidos do camarão é a obtenção de farinha para consumo animal. Para este fim são destinados os camarões danificados mecanicamente ou ainda camarões que não têm tamanho adequados para a comercialização e os resíduos propriamente ditos.

JARQUIM et al. (44) observaram que a utilização exclusiva da farinha de resíduos de camarão, na alimentação de pintinhos, não constitui uma boa fonte de proteínas, devendo ser suplementada com outras proteínas. Também, quanto aos complementos minerais, verificaram que com a suplementação da dieta

com fósforo, o valor biológico da proteína melhorou significativamente.

CHACON (13) cita estudos realizados no laboratório biológico do "National Marine Fisheries Services" de Galveston, EUA, nos quais os resíduos sólidos de camarão foram moídos, tratados com HCl concentrado em pH de 1,8 e deixados em repouso de 6 a 24 horas em temperatura ambiente. Após este tempo foram neutralizados com NaOH até pH neutro. Adicionou-se 0,2% de óleo de milho, 2,4% de dextrosa e 1% de complexo vitamínico. A mistura assim obtida aglutinou-se e foi seca em túnel de ar em temperatura ambiente, o produto assim obtido, foi utilizado no preparo de alimentos para a maturação sexual e crescimento de camarões cultivados.

A utilização da digestão enzimática como um processo para a recuperação das proteínas e substâncias aromáticas de resíduos de camarão foi estudada por CHACON (13). O processo compreendeu o tratamento do resíduo com enzimas proteolíticas comerciais e também enzimas autolíticas, presentes na própria matéria-prima, conseguindo com isto solubilizar 60% da proteína disponível. Uma vez obtido o extrato, ele foi concentrado e seco em rolos aquecidos. Os flocos foram utilizados no preparo de sopas e bolachas salgadas, tendo bom aroma e sabor.

Ainda, utilizando a digestão enzimática, TENUTA (86) cita MEYERS e RUTLEDGE (1973), que aplicaram-na no "Krill" (crustáceos planctônico da ordem Euphausiacea, encontrado em águas antárticas) e obtiveram uma massa com teor de proteínas bastan

te elevado, isenta de exoesqueleto, que pode ser utilizada na alimentação animal e humana, principalmente nas formas de "pet foods" e "snack foods".

A patente americana de nº US 3.264.116, de 2 de agosto de 1966, descreve um processo para a obtenção de um produto aromatizante utilizando-se resíduos sólidos e seções fibrosas de camarão. Os resíduos utilizados são lavados em água corrente ou em salmoura para eliminar os detritos digestivos. Logo são moídos até obter-se partículas de diâmetro entre 10 e 100  $\mu$ . A pasta fluida resultante, que contém 5% ou mais de sólidos é acidificada para diminuir o crescimento bacteriano e só então ela é seca por atomização. O pó assim obtido é estável a estocagem prolongada, não apresentando alteração no "flavor". Além disso não é higroscópico, não rancifica facilmente e tem uma baixa contagem microbiana. Esse produto é de excelente sabor e presta para ser empregado na aromatização de biscoitos, queijos, molhos, etc (32).

Uma farinha de camarão para consumo humano, na forma de sopas, foi preparada a partir dos cefalotórax por MENDES e SOARES (61): o material cru foi cozido à 100°C por 15 minutos, prensado para remover o excesso de água e gordura, seco em secador de ar forçado à 105°C e depois moído. Após isto, foi aquecido a 120°C por 2 horas porque a amostra sem este tratamento apresentou alta contagem de microrganismos fecais. A sopa enlatada de camarão feita com este produto teve boa aceitação.

A recuperação da proteína dos resíduos líquidos de camarão, mereceu a atenção de MEYERS e SONU (63) que efetuaram análises no líquido de branqueamento. Tais líquidos revelaram alta concentração de IMP (inosina 5'-monofosfato) e altos teores de arginina, ácido glutâmico, valina e glicina, substâncias de grande importância no "flavor" do camarão.

Ainda com relação a este assunto, TOMA e MEYERS (89) coletaram os efluentes líquidos, com 0,65% de sólidos totais, de uma fábrica de conservas de camarão e obtiveram por precipitação isoelétrica com HCl, a partir de 2.650 litros de efluente, 2Kg de material proteico. Este material continha altos valores de proteínas e lipídeos e um aminograma com bons níveis de aminoácidos principalmente os sulfurados. O valor biológico da proteína era de 80% em relação à caseína e misturando-se com isolado de soja, aumentou a eficiência deste último de 31 para 54% (90).

REVANSKAR (73) preparou um caldo a partir de resíduos de camarão, por filtração dos resíduos de camarão picados e misturados com água e seguido por acidificação e adição de especiarias e preservativos. O produto conservou-se bem por 161 dias, à temperatura ambiente. Esse concentrado aromático de camarão, pode ser adicionado em pequenas quantidades para sopas ou condimentos vegetais.

Quanto ao uso da quitina e quitosano, constituintes da casca do camarão, foram realizados vários estudos em que estes compostos, são utilizados para melhorar a consistência de ou-

10

tros produtos como: papel, embalagens e cápsulas farmacêuticas, películas. São também utilizados na indústria textil.

CHAWAN & GERRY (14) e SAITO & REGIER (77) relataram que os pigmentos carotenóides dos resíduos e farinha de camarão incorporados em rações animais contribuem para o aumento da pigmentação da pele e do músculo da truta, salmão e pintinhos.

#### 2.4. Origem do Aroma e Sabor ("Flavor") das Carnes dos Animais Terrestres e Marinhos

ROHAN (74) cita dois tipos básicos de mecanismo de desenvolvimento do "flavor". O "flavor" natural, tal como os terpenos, álcoois, aldeídos, cetonas ésteres, ácidos, lactonas, aminas e compostos sulfurados, que são substâncias encontradas nas frutas e vegetais e os "flavors" produzidos por cozimento, isto é, como resultado de uma reação química. Exemplo disto é o caso da carne crua de vaca que só desenvolve o seu "flavor" característico com o cozimento. Na carne crua estariam presentes compostos que sofrem uma reação química durante o processamento e que são chamados "precursores do flavor".

WASSERMAN (93) também é de opinião que o "flavor" da carne tem os precursores na carne crua, a qual apresenta simples aroma de sangue, mas que com o aquecimento, desenvolvem-se compostos complexos que resultam no aroma característico. Os componentes do odor são formados pelas proteínas, carboidratos, gorduras, minerais e sais. O mesmo autor afirma tam

bém que a composição de todas as carnes é mais ou menos parecida, com apenas ligeiras variações, mas que vários fatores podem modificar o "flavor" das carnes: a espécie do animal (19,93), o estado nutricional, os componentes da dieta, e no caso das carnes aquecidas, a temperatura e a umidade do sistema.

Além destes fatores HORNSTEIN & CROWE (37) acreditam que a diferença existente entre a carne de porco e de vaca, pode ter suas origens nas porções graxas que podem servir como depósito para a estocagem de compostos lipossolúveis que com o aquecimento podem contribuir para o "flavor".

MAY (60) em sua patente US 3.532.514, descreve um método para a obtenção de um reforçador de aroma de carne, na qual uma mistura de aminoácidos carboidratos e um material graxo em presença de água são aquecidos até a produção do "flavor". O tipo de "flavor" obtido dependeu do tipo de material graxo usado. Com banha pode-se obter um "flavor" de carne de galinha cozida, enquanto o ácido palmítico produz um "flavor" de carne de porco grelhada e o ácido oleico, o "flavor" de carne de carneiro grelhada.

EDMUNDS e LILLARD (19) pesquisaram se os precursores do aroma de determinadas espécies marinhas apresentavam a mesma solubilidade que os animais terrestres. Eles concluíram que no caso do camarão, os compostos lipídicos de maior solubilidade em água eram significativamente melhores do que os componentes não polares, para o desenvolvimento do aroma típico; enquanto que na carne de porco, os lipídeos polares não eram tão importantes como o extrato lipídico total. Ele concluiu também que o tamanho do camarão, o local onde foi capturado, se

o camarão era ou não cultivado, influíam também no "flavor".

Examinando os possíveis sistemas precursores do "flavor" da carne magra, HORNTEIN e CROWE (37) concluíram que os precursores do "flavor" destas carnes, podem ser as frações solúveis em água, com baixo peso molecular. Isto produz o "flavor" característico provavelmente por alguma interação entre aminoácidos, polipeptídeos e carboidratos de baixo peso molecular e não especificamente por compostos individuais.

Em contraste, na revisão feita por BATZER et al. (6), CROCKER (1948) sugere que o "flavor" cárneo aparentemente desenvolve-se na fibra antes que nos sucos das carnes cozidas e é liberado com a mastigação. BARYELKO e PIKIELMA (1957) separaram da carne aferventada frações solúveis em água e resíduos não solúveis em água. A avaliação sensorial feita pelos provadores indicou que o resíduo insolúvel continha o "flavor" mais característico da carne de vaca grelhada, enquanto que o "flavor" da fração solúvel em água não era típico do "flavor" de carne de vaca, mas mais intenso. KRAMLICH e PEARSON (1958) , ainda citados por BATZER et al., trabalhando com fluidos obtidos de carne de vaca crua e cozida concluíram que os fluidos da carne de vaca crua tinha menos aroma no cozimento, indicando que o desenvolvimento máximo do "flavor" pode ser devido ao aquecimento conjunto do suco e das fibras.

WASSERMAN & GRAY (94), confirmaram que os precursores do "flavor" da carne de vaca eram completamente solúveis em água. Eles submeteram a carne moída a uma exaustiva extração de água, deixando um resíduo branco acinzentado. O resíduo não escureceu e não desenvolveu "flavor" característico de carne



ne quando frito na forma de hambúrguer. MABROUK et al. (57) e ROHAN (74) também confirmaram que os precursores do "flavor" da carne de vaca são solúveis em água e têm pesos moleculares relativamente baixos. E estes são os peptídeos, açúcares, aminoácidos, hipoxantina, inosina e fosfatos. O ácido inosínico, segundo BATZER et al. (5), é fonte de fosfatos.

O "flavor", a textura e a aparência do camarão podem ser afetados pelas mudanças na concentração dos açúcares simples, hexose-fosfatos e pentose-fosfatos. No músculo de camarão, segundo PEDRAJA (68), encontram-se os açúcares: glucose, fructose e ribose. Dentre as hexose-fosfatos temos: glucose-1-fosfato, glucose-6-fosfato; fructose monofosfato; e dentre as pentose-fosfatos temos: ribose-1-fosfato e ribose-5-fosfato.

Segundo TARR (85), as pentoses ocorrem em menor concentração do que as hexoses. Porém nos músculos post-mortem, as pentoses são consideravelmente mais reativas nas reações amino-carbonil. JONES (48) demonstrou que no bacalhau, a ribose era particularmente reativa com taurina, anserina, ( $\beta$ -alanil-L-l-metilhistidina) e L-l-metilhistidina e que estes eram constituintes nitrogenados não proteicos importantes da carne de bacalhau. MACY et al. (58) verificaram perdas importantes destes compostos durante o aquecimento do pó liofilizado, obtido por diálise da carne de vaca, usados para produzir o "flavor".

Durante o processamento, os açúcares resultantes das rápidas alterações e os açúcar-fosfatos, reagem através da reação de Maillard, com os aminoácidos livres dando origem a produtos que podem dar ao camarão um "flavor" cárneo (68).

WILSON et al. (97) acreditam que para a formação dos compostos do "flavor" da carne não incluem somente reação de oxidação de ácidos graxos e de escurecimento de Maillard, esta citada por BLAKE et al. (7) GRACE (31), MABROUK et al. (57) e WASSERMAN & SPINELLI (95), mas também a ciclização inter e intra-molécula, bem como numerosos mecanismos que são possíveis pela reatividade de substâncias como a amônia, H<sub>2</sub>S, mercaptanas e outros intermediários ainda não definidos.

WASSERMAN & GRAY (94) relataram que as frações com aroma cárneo obtido por diálises e filtração em gel, de extratos aquosos de carne de vaca crua, continham metionina. Também MABROUK et al. (57) encontraram metionina e ou ácido cisteico (cistina + cisteína) nos estudos com os precursores do "flavor" da carne de vaca, existentes nos extratos aquosos.

Além dos compostos sulfurados, as carbonilas apresentam importância no "flavor" dos produtos. PEDRAJA (68) relata que as carbonilas podem aparecer pela autooxidação de ácidos graxos insaturados ou por degradação enzimática da fração lipídica e que embora os camarões sejam considerados uma espécie magra, contendo aproximadamente 0,5 a 0,8% de gordura, podem apresentar estes tipos de degradação. Conforme HORNSTEIN E CROWE (37) a quantidade de carbonilas derivadas das frações lipídicas, encontradas num produto, depende da maneira do aquecimento (se em vácuo ou se em presença de oxigênio). Aquecendo a amostra de gordura na presença de oxigênio, a quantidade de carbonilas aumenta, enquanto que aquecendo-a à vácuo, minimiza a sua formação.

Ainda segundo HORNSTEIN e CROWE (37), as carbonilas

são supostamente responsáveis pelo "flavor" desejável ou não dos alimentos. PATTON et al. (66) relatam que os 2,4-dienais são responsáveis pelo "deep-fat-fried", odor comum em muitos alimentos (batata frita, camarão).

O escurecimento não enzimático, através da degradação de Strecker e reações de transformação de Amadori, também constituem uma fonte de carbonilas odorizantes. De acordo com WASSERMAN (93), a condensação de carboidratos com aminoácidos, durante o cozimento, leva à formação de complexos carbonílicos cíclicos. TONSBEECK et al. (91) citam a 4-hidroxi-5-metil-3(2H)-furanona que foi isolada do caldo de carne de vaca e tem um importante papel no "flavor" deste produto. HICKS et al. (36) sintetizaram este produto através do ácido 1-deoxy-1-dibenzilamina-D-fructurônico, que por sua vez foi sintetizado do ácido glucurônico e amina.

Nas pesquisas realizadas por MINOR (64), concluiu-se que a precipitação dos compostos sulfurados sem remover os compostos carbonílicos de um extrato de carne reduziu drasticamente o "flavor" típico.

O "flavor" dos animais marinhos é também influenciado significativamente pela presença de nucleotídeos: adenosina-5'-trifosfato (ATP); adenosina-5'-difosfato (ADP); adenosina-5'-monofosfato (AMP), inosina-5'-monofosfato, creatina-fosfato. O "flavor" cárneo do camarão e de outras espécies marinhas está ligado a um efeito combinado de nucleotídeos com certos aminoácidos, especialmente o ácido glutâmico. Os nucleotídeos são citados como fonte dos pentose-fosfatos encontrados nas carnes

de camarão e peixes (68).

HAYASHI et al. (35) fizeram um estudo para a obtenção de um extrato sintético de carne de caranguejo (*Chionoecetes opilio*) cozida, a partir de 44 componentes químicos puros. Através de análise sensorial foram avaliados o extrato natural e o extrato sintético. Eles concluíram que o extrato sintético completo simulava o sabor do extrato natural; porém, tinha menos corpo, menos doçura, era menos salgado e o aroma característico era mais fraco. Entretanto, o extrato sintético foi reconhecido como sendo de carne de caranguejo cozida.

Nas experiências com a retirada alternada de alguns grupos específicos tais como aminoácidos, nucleotídeos e compostos relacionados, bases de amônia quaternário, açúcares, ácidos orgânicos e os minerais, os autores confirmaram que os componentes principais e responsáveis pelo sabor do caranguejo eram os aminoácidos, nucleotídeos e compostos relacionados, e os minerais. E dentre os aminoácidos a glicina, arginina, e ácido glutâmico foram importantes na formação do sabor da carne de caranguejo e a ausência de um deles diminui a doçura e o "umami", (sabor cárneo satisfatório ao paladar). A arginina e o ácido glutâmico foram indispensáveis na formação do sabor característico da carne de caranguejo cozida enquanto que a alanina contribuiu para a doçura, mas não tanto quanto a glicina. Apesar da taurina e a prolina serem encontradas em grandes quantidades; elas não contribuíram para o sabor característico.

Dentre os nucleotídeos, eles confirmaram que a AMP e GMP (guanosina-5'-monofosfato) eram importantes por ressaltar

o "umami". Com a retirada destes nucleotídeos desapareceu completamente o sabor característico, mas com a retirada só do IMP não houve diferença significativa nos julgamentos; isto pode ser devido à sua baixa concentração no extrato.

E quanto aos minerais, os ions  $\text{Na}^+$  tanto quanto o  $\text{Cl}^-$  tiveram um importante papel não só no sabor salgado mas na doçura e acidez e ainda suprimiam o amargor. O ion  $\text{K}^+$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  tiveram pouca influência no sabor.

Nos testes de adição de componentes, além dos já citados nos testes de omissão, foram testados a adição de glicina-betaina, TMAO (óxido de trimetilamina) e homoserina, porém, o componente que se mostrou relacionado com o sabor característico e o "flavor" dos alimentos de origem marinha foi a betaína.

TAKE et al. (83), trabalhando com extrato de camarão seco, obtiveram por cromatografia de troca iônica, a adenina, inosina, adenosina, hipoxantina e ácido adenílico. Por cromatografia de papel, encontraram succinato e fumarato em pequenas quantidades. Os aminoácidos encontrados foram detectados por cromatografia de camada delgada bidimensional e dentre eles destacam-se a Gly e Glu presentes em quantidades relativamente altas.

JONES & MURRAY (50) citam como composto não volátil contribuinte do "flavor" do peixe fresco e do peixe velho, a IMP. SPINELLI et al. (80) citam a hipoxantina. O ácido inosínico do músculo dos animais marinhos, através da degradação enzimática, converte-se em inosina, que é hidrolisada a ribose e hipoxantina. Esta última segundo FLICK & LOVELL (22) e PEDRAJA

(68), pode dar sabor amargo.

Os nucleotídeos e seus produtos de quebra podem afetar o sabor e o "flavor" de várias maneiras, pois possuem sabores próprios em certas concentrações no músculo. Eles têm propriedades de reforçadores do "flavor", são também precursores do aroma dos alimentos frescos. As modificações dos nucleotídeos é um dos fatores-chaves na degradação bioquímica produzindo uma variedade de compostos relacionados com o "flavor" (49).

Segundo COBB III (17) os aminoácidos livres têm um importante papel como componentes do "flavor". Apenas quatro aminoácidos (Arg, Tau, Pro, Gly) correspondem a 93% do total de aminoácidos livres na cauda de camarão. Destes, a Gly corresponde a 67% do conteúdo e qualquer mudança no nível de certos aminoácidos especialmente a Gly, que é adocicada, pode resultar em sabor amargo no camarão.

RANGASWAMY et al. (71) citam vários autores que opinam que a Gly e a Pro são as responsáveis pelo sabor adocicado nos crustáceos. Através de um painel de provadores, eles concluíram que a Gly contribui realmente para o sabor doce do camarão enquanto que, a leucina (Leu), o Glu e a Pro conferem apenas um aroma agradável. A Arg também influi consideravelmente no sabor. Entretanto, a Tau dava um "after-taste" não muito comum.

TAKE & OTSUKA (82), comprovaram a importância dos aminoácidos para o "flavor" do camarão removendo-os do extrato, utilizando-se o Amberlite IR-120. O resíduo sem aminoácido deu um produto praticamente sem o "flavor" característico. Os ami

noácidos encontrados em níveis consideráveis foram: Gly, Arg , Val (valina) e Glu.

WONG et al. ( 99) citam em suas pesquisas, estudos realizados por JONES, N.R (1961) que atribui às aminas o odor típico da carne de peixe. Entretanto, STANSBY (81) apresentou resultados experimentais evidentes de que o TMA não tem odor de peixe senão na presença de um material oxidável, tal como a gordura insaturada. Ele concluiu também que os odores de peixe não podem ser interpretados apenas como a presença de algumas substâncias simples como a TMA. A amônia está presente também no peixe recém-capturado e é considerada na determinação do teor de bases nitrogenadas voláteis (72).

Ainda WONG et al. (99 ) citam os trabalhos de OBATA (1950), (1951) onde ficou demonstrado que a presença de outros compostos nitrogenados como: piridina, pirrolidina, piperidina,  $\delta$ -aminovaleraldeído, ácido  $\delta$ -aminovalérico e o produto de condensação de piperidina e acetaldeído, em mucilagem de salmão , podem gerar vários tipos de odores de peixe.

## 2.5. Liofilização

Sem dúvida, a liofilização é o melhor método de desidratação em relação à retenção do "flavor" e o aroma dos alimentos (53). Por ser um processo de preservação reconhecidamente brando, devido às baixas temperaturas em que ocorre a secagem, a liofilização é usada para desidratação de materiais biológicos sensíveis, tais como, enzimas e produtos farmacêuticos. O processo de desidratação é de grande importância na qualida-

de do "flavor" associado a cada produto ( ).

Diversos estudos foram conduzidos para esclarecer o mecanismo de retenção dos voláteis durante a liofilização. REY & BASTIEN (1962), citados por BARTHOLOMAI et al. (3), CHIRIFE et al. (16), FLINK et al. (24,25), acreditavam que a alta retenção dos voláteis orgânicos resultava da adsorção destes na camada seca da amostra liofilizada. Já, ACKMAN & ODENSE (1), explicaram a retenção do álcool em concentrado proteico seco de peixe como a retenção do solvente em uma membrana seletiva. MENTING & HOOGSTAD (62) em seus trabalhos de secagem com ar, sugeriram que o conteúdo de umidade da membrana controla a passagem seletiva de vários compostos. Abaixo do conteúdo de umidade crítica para cada volátil, somente a água pode passar através da membrana.

Em alguns estudos realizados por FLINK & KAREL (26), eles obtiveram evidências de que a retenção não era devido à adsorção no material liofilizado. Eles concluíram, através dos experimentos com sistemas modelos preparados com carboidratos solúveis, voláteis orgânicos e água, que os voláteis são aprisionados nas microregiões amorfas das moléculas de carboidratos. Estas microregiões amorfas estão ligadas através de ligações hidrogeniônicas. Durante a congelação, com a formação de cristais de gelo, os solutos agrupam-se formando uma "lagoa". Durante a secagem, além da retirada da água, há uma pequena perda de voláteis até atingir uma umidade crítica, a partir daí as microregiões são seladas e cessa a perda de voláteis. Com o conteúdo de água decrescente, a associação entre moléculas de carboidratos provavelmente aumenta, sendo estabiliza



das por ligações de hidrogênio entre os próprios carboidratos. Porém, CHIRIFE et al (16) constataram que a retenção dos voláteis ocorre também num sistema modelo formado por PVP (polivinil pirrolidona) que é um polímero polar, solúvel em água, contendo grupos polares diferentes dos polissacarídeos, mas similares às proteínas.

CHIRIFE et al. (15,16); FLINK & KAREL (26), citam os trabalhos de THIJSSSEN & RULKENS (1968) onde mostram um mecanismo de difusão seletiva como uma explanação para a retenção do "flavor" durante a liofilização. O conceito de difusão seletiva utiliza a análise difusional nos componentes do sistema, para chegar a uma expressão matemática que possa prever o comportamento da retenção dos voláteis durante a liofilização. Isto é baseado no diferencial da permeabilidade para a água e para o aroma volátil. Eles constataram que para um sistema orgânico hidrofílico não cristalino, a relação dos coeficientes de difusão para voláteis e para a água ( $D_v/D_{\text{água}}$ ) diminui muito com a diminuição do conteúdo de água. No caso da liofilização, onde o conteúdo de água diminui a níveis próximos de zero ocorre a quase completa imobilização dos voláteis dentro do sistema.

A teoria da microregião e a da difusão seletiva parecem ser conflitantes e fundamentalmente diferentes, mas provavelmente estas duas teorias explicam o mesmo fenômeno básico através de diferentes níveis de análise. Isto é, a difusão seletiva seria um aspecto macroscópico matemático e o aprisionamento em microregiões seria o ponto de vista microscópico mor

fológico.

De acordo com RULKENS & THIJSSSEN (75) e THIJSSSEN (88) a retenção de voláteis aumenta com o aumento do tamanho da molécula dos voláteis, mas, é independente da volatilidade relativa que é expressa como a pressão de vapor dos compostos (FLINK & KAREL (26) e KAREL & FLINK (52)). Para THIJSSSEN (88) esta volatilidade relativa é apenas dependente da temperatura.

As condições do congelamento são importantes na determinação das propriedades das microregiões. O congelamento lento que permite a difusão do soluto da frente de congelamento, resulta em um número menor de microregiões, de tamanhos maiores, porém mais concentradas. Estas microregiões têm uma menor permeabilidade durante a secagem e assim melhora a retenção dos voláteis (15,16,24,25,53). Além disso, segundo RULKENS & THIJSSSEN (75), um aumento na taxa de congelamento resulta em uma diminuição dos diâmetros dos cristais de gelo. Um menor diâmetro do poro, significa uma maior resistência da camada porosa para a transferência de calor e massa.

BARTHOLOMAI et al. (3), constataram em suas pesquisas de liofilização de extratos de cogumelo, que a retenção dos voláteis diminuiu de 90% para 70% quando a espessura da amostra aumenta de 1 para 10 mm. O efeito da espessura não parece ser devido a efeitos da taxa de congelamento, mas pode estar associada com o efeito da espessura na taxa de transferência de calor e massa durante o estágio da desidratação.

Tanto CHIRIFE & KAREL (15) como BARTHOLOMAI et al. (3) e RULKENS e THIJSSSEN (75), concluíram que a concentração

inicial de sólidos influi na retenção de voláteis. Com um aumento na concentração dos sólidos dissolvidos, há um aumento na retenção, porém este aumento ocorre só até um nível crítico de concentração. A partir daí, um aumento da concentração não melhora a retenção.

CHIRIFE & KAREL (15) verificaram a influência da adição de celulose e amido em sistemas modelos, e BARTHOLOMAI et al. (4) realizaram o mesmo estudo porém, usando extrato líquido de cogumelo. Nestes dois estudos, a conclusão foi a de que carboidratos de baixos pesos moleculares são mais efetivos do que os sistemas poliméricos como o PVP (polivinil pirrolidona), o amido e a celulose. Estes últimos davam um baixo valor de retenção quando comparados com o extrato líquido de cogumelo sem substrato polimérico. Este fenômeno próprio da celulose ou do amido, pode ser explicado com base na pequena mobilidade de suas cadeias quando comparada com carboidratos de baixo peso molecular. Portanto, concluíram que a adição de celulose ou amido não melhora o nível de retenção dos voláteis durante a liofilização.

Na patente US 1,449,119, da General Foods Corp., (51) utilizou-se amido modificado contendo 96% de amilopectina e 4% de amilose, na liofilização do extrato aquoso de café. O produto seco foi estocado em atmosfera inerte à 43°C. Após 7 meses de estocagem, o produto reconstituído era bastante aromático e não tinha "off-flavor", enquanto que, o controle, sem amido, apresentou um aroma secundário e bastante marcante.

Segundo MAKOWER & SCHULTZ (59), vários açúcares podem ser usados como suportes para a fixação dos voláteis, entre

eles: sacarose, dextrose, maltose, levulose, lactose, manose , galactose, etc. As misturas de açúcares têm demonstrado serem mais edicientes, já que asseguram a formação de uma matriz amorfa.

Segundo a patente nº 2,929,723 de SCHULTZ & TALBURT (78) a adição de lecitina nas emulsões formadas pelos agentes aromatizantes e os suportes, minimiza a perda de voláteis. Acredita-se que a eficiência da lecitina seja devido a sua capacidade de formar uma barreira física ao redor de cada partícula do agente aromatizante e assim impedindo a união das partículas em glóbulos grandes. A lecitina promove desta maneira a mistura íntima dos agentes aromatizantes e à base de carboidratos, resultando em uma retenção mais eficiente.

## 2.6. Extração, Preparo e Avaliação dos Voláteis do "Flavor"

Para o estudo dos voláteis do "flavor" é necessária uma sequência de técnicas que inclui:

1. Preparação da amostra
2. Isolação e concentração dos voláteis totais
3. Separação da mistura
- e. Identificação dos componentes
5. Avaliação sensorial

### 2.6.1. Preparação da amostra

A preparação da amostra é uma etapa bastante crítica da pesquisa do "flavor". Durante a análise, podem surgir os artefatos devidos à oxidação, à catálise metálica, à ação enzimá-

tica, ao calor ou interações químicas, que falseiam ou limitam as informações. As determinações devem ser acompanhadas de avaliações organolépticas para detectar mudanças indesejáveis no "flavor", que indicam alterações devidas à manipulação inadequada (76).

Na pesquisa do "flavor", pode-se considerar dois tipos de abordagem para isolar os voláteis dos alimentos: a análise total, que compreende o estudo de todos os componentes voláteis e a análise dos vapores do "headspace", que compreende os componentes de baixo ponto de ebulição e encontram-se em fase de vapor sobre o produto (96). Cada tipo de análise tem seu objetivo, seu mérito e suas falhas, sendo ambas igualmente limitadas na pesquisa do odor.

#### 2.6.1.1. Análise dos voláteis totais

O método utiliza grandes quantidades de alimentos e através de uma escolha do procedimento de destilação e extração, finalmente, obtém-se um concentrado do "flavor" que contém todos os compostos voláteis existentes no produto (87).

Geralmente neste tipo de análise necessita-se de uma grande quantidade de amostra para obter-se alguns ppm ou ppb do extrato aromático

#### 2.6.1.2. Análise direta dos vapores do "headspace"

Quanto à análise direta dos vapores do "headspace", ela apresenta várias vantagens e simplicidade como afirma TERANISHI et al. (87):

- a) requer uma pequena quantidade de amostra do alimento;

- b) necessita de um pequeno manuseio; portanto os artefatos são reduzidos do mínimo;
- c) os compostos no "headspace" estão em concentrações realmente perceptíveis.

A maior desvantagem que a análise do "headspace" apresenta é o limite de sensibilidade na técnica analítica. Desta forma, importantes contribuintes do "flavor" com alto ponto de ebulição podem estar presentes como traços, podendo ser detectados pelo nariz, mas pode falhar pela técnica analítica.

Outra desvantagem apresentada por este tipo de análise é a de que injeções diretas de uma amostra de vapor muito diluída produzem picos somente dos componentes que possuem pressão de vapor relativamente alta e estão presentes em quantidades suficientes para ativar o detector. Poderia, para contornar este problema, aumentar a quantidade do material a ser detectado, porém, uma injeção maior não é consistente com alta resolução (45).

Por este motivo é necessária uma pré-concentração dos vapores do "headspace" para enriquecer os vapores de componentes em concentrações menores.

Vários métodos foram propostos e utilizados pelos pesquisadores para a concentração dos voláteis no "headspace", tais como: condensação em armadilhas resfriadas (38), enriquecimento em carvão ativo (54), enriquecimento em polímeros porosos (79, 92).

FRANCO (29) em 1980, fazendo algumas modificações na técnica de captura de SINGLETON e PATTE (79), estudou os voláteis de mamão e graviola, conseguindo isolar 52 componentes

do suco de graviola natural e do processado. A autora chegou à conclusão de que o método é altamente reprodutível e é aplicável tanto para frutas com aroma fortes como para frutas com aroma fraco.

Neste método, a captura é realizada em um vácuo de 0.64 psi (~ 39 mmHg). A amostra é colocada num balão de fundo redondo, de 1L e é agitada. O balão é conectado a uma armadilha de vidro com Porapak Q, e esta ligada a um Kitassato e a uma trompa de água. Para evitar possíveis adsorções de voláteis, todas as conexões devem ser de vidros ou de tubos de Teflon (PTFE). Através da sucção, os voláteis são arrastados à armadilha de vidro com Porapak Q, onde ficam retidos por adsorção.

#### 2.6.2. Isolação e concentração dos voláteis totais

A técnica mais empregada para isolar os voláteis dos não voláteis é a destilação. A destilação pode ser a pressão atmosférica ou a pressão reduzida ou até mesmo a vácuo. É um método bastante usado para remoção de voláteis de gordura, óleos e solventes de alto ponto de ebulição (28,56).

A destilação com vapor pode ser a pressão atmosférica ou a pressão reduzida e é usada para compostos de alto ponto de ebulição. Esta técnica minimiza o perigo de superaquecimento (87).

A destilação fracionada pode ser conduzida a pressão atmosférica ou a vácuo. Esta técnica serve para concentrar os voláteis por remoção de água através de refluxos.

Segundo JENNINGS (45) em qualquer tipo de destilação,

pelo fato do material sofrer um tratamento rigoroso por um longo período, pode haver formação de artefatos.

Após a destilação, geralmente faz-se a concentração que pode ser por extração, adsorção, congelamento e destilação fracionada. A técnica de NICKERSON e LICKENS (65) é bastante usada pelos pesquisadores e inclusive algumas modificações foram propostas para a separação de materiais voláteis e não voláteis. Esta técnica usa um aparelho combinado de destilação e extração.

JENNINGS e FILSOOF (46), em 1977, fizeram um estudo comparando as técnicas de preparação das amostras para análise em cromatografia gasosa, usando sistemas modelos e sistemas reais. As técnicas usadas foram "direct headspace analysis", destilação-extração e captura em polímeros porosos Porapak Q ou Tenax GC. Eles chegaram à conclusão que dependendo do problema, um ou outro sistema poderia ser superior. As amostras estudadas através de análise do "headspace" contêm muito mais quantidade de componentes de baixo ponto de ebulição, como já era esperado e os outros dois cromatogramas contêm compostos de mais alto ponto de ebulição.

### 2.6.3. Separação da mistura. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa tem sido o método mais usado de separação para a maioria dos estudos do "flavor". A presença de grande número de componentes pertencentes a uma variedade de grupos funcionais e variando amplamente nas proporções agrava seriamente o problema da separação dos compostos voláteis do "flavor" (40).



Em muitos casos a separação adequada só é conseguida com o uso de colunas capilares de mais alta eficiência (pratos teóricos de aproximadamente 50.000). Para o trabalho em coluna capilar, há uma exigência a ser cumprida, que é o uso de um "Splitter" no injetor do cromatógrafo, já que neste tipo de coluna deve-se introduzir pequena quantidade de amostra (29).

Nos estudos recentes, as colunas capilares de vidro têm sido bastante utilizadas. Segundo JENNINGS (45), este tipo de coluna chega a ter 200.000 ou mais pratos teóricos. A grande vantagem desta coluna é que diminui a degradação de certos compostos durante o processo de cromatografia, além de ter uma alta eficiência.

Devido à ampla faixa de pontos de ebulição dos voláteis do "flavor", a programação da temperatura é quase sempre usada. A programação pode começar abaixo de  $-100^{\circ}\text{C}$  e pode seguir para mais de  $100^{\circ}\text{C}$ , dependendo da natureza da fase líquida utilizada. Abaixando a temperatura inicial na cromatografia gasosa programada, melhora a separação dos componentes de baixo ponto de ebulição. A separação dos componentes de mais alto ponto de ebulição não altera, segundo TERANISHI et al. (87).

A fase líquida também desempenha um papel importante na cromatografia gasosa. As fases líquidas mais comumente utilizadas são a Carbowax e SF96C0880, segundo FRANCO (29).

#### 2.6.4. Identificação dos componentes

A conexão direta de um cromatógrafo gasoso a um espec

trômetro de massa é de grande ajuda para resolver problemas de natureza estrutural (39).

O emprego de coluna capilares de alta resolução evita perdas de amostras e contaminações que geralmente acompanham a captura de pequenos picos na cromatografia gasosa, e as amostras são desviados para o espectrômetro de massa com a máxima pureza possível (39).

Em alguns casos só a espectrometria de massa não é suficiente para determinar a estrutura do composto, requerendo outros dados espectrométricos como: infravermelho; ressonância magnética nuclear, ultra-violeta e outros.

#### 2.6.5. Avaliação sensorial

A isolação, a identificação e a determinação quantitativa dos componentes voláteis dos alimentos, é um problema bastante complexo. A avaliação da contribuição destes compostos para o "flavor" do alimento é, sem dúvida, muito difícil (87). Muitas pesquisas foram feitas para a identificação de compostos do "flavor", sendo identificados 2.300 compostos até 1976 (18). Porém, a determinação da contribuição sensorial destes compostos não seguiu o mesmo passo apesar de saber-se que o "flavor" é o resultado de interrelações entre composição e o aparelho sensorial humano (39).

Se todos os alimentos tivessem compostos, chamados de impacto, ou seja, um único composto que identifica o produto, como é o uso da nona- $\alpha$ -trans-6-cis-dienal no pepino (27), ou o acetato de amila na banana, seria bastante simples o estudo dos voláteis do "flavor". Porém, na maioria dos casos, o composto de caráter impacto não existe ou não é encontrado. Entretanto

somente este componente não seria capaz de reproduzir o "flavor" de um produto em todos os aspectos. Como já foi selientado por muitos pesquisadores, o "flavor" de um alimento parece ser mais uma interação entre os compostos que contribuem para o aroma do que a ação de um único composto (87).

A detecção e o reconhecimento dos compostos do aroma são influenciados por muitos fatores. O impacto de um componente do odor no aroma total depende das concentrações no material medido, do "threshold" do odor (concentração mínima perceptível), da temperatura e da solubilidade na água e na gordura, que são os componentes de maior expressão nos produtos cárneos, atuando como solventes (93).

Segundo WASSERMAN (93), a concentração do composto no perfil do aroma total é de extrema relevância. Se a concentração do composto excede o seu "threshold", ele pode proporcionar uma nota importante; já, se a concentração está abaixo do "threshold" do composto, ele pode agir como sinergista, ora negativo ora positivamente com os outros componentes do aroma.

Da mesma maneira que as pesquisas da contribuição sensorial dos compostos não seguiram o ritmo da identificação química, o estudo quantitativo e os valores do "threshold" não foram avaliados ainda num grande número de compostos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1.- MATERIAIS

##### 3.1.1. Matéria-prima

A matéria-prima empregada nesta pesquisa foi: resíduos de camarões sete barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*, Heller) , camarões sete barbas de tamanho pequeno e não comercializáveis, e resíduos (cabeças e cefalotórax) de camarão rosa (*Penaeus brasiliensis*, Latreille e *P. pauliensis*, Perez-Farfante).

Os resíduos de camarão sete barbas (50 Kg), provenientes de uma indústria pesqueira de Guarujá, foram acondicionados em sacos duplos de polietileno, congelados a -25°C, na própria indústria e conservados a -18°C até a sua utilização. Estes resíduos originam-se do descascamento mecânico sendo constituídos principalmente por cascas exaustivamente lavadas pela própria natureza do processo. Esse tipo de resíduo foi denominado tipo III.

Os resíduos de camarão rosa vermelho, provenientes do descascamento manual (7Kg), também foram coletados na mesma indústria e conservados em condições semelhantes às descritas. Este tipo de resíduo foi denominado tipo II.

Os camarões de tamanho menor que os comercializáveis, caudas manchadas ou quebradas, ou camarões com danos mecânicos (25 Kg), foram manipulados e conservados como os anteriores, sendo denominados: resíduos tipo I.

##### 3.1.2. - Outras matérias-primas

- Lecitina de soja, maltodextrina, goma arábica, ami-

do de milho, óleo de milho, glucose de milho e monossódio glutamato (MSG) para uso em fórmulas alimentares;

- CO<sub>2</sub> sólido em cilindros (pellets);
- Os ingredientes comuns (farinha de trigo, gordura hidrogenada e outros) foram adquiridos no mercado local.

### 3.1.3. Reagentes analíticos

Porapak Q

Éter purificado, óxido de magnésio, acetona, metanol, clorofórmio, ácido sulfúrico, clorídrico, metilamina, trimetilamina, e outros reagentes de uso rotineiro.

### 3.1.4. Aparelhos e equipamentos

- Digestor e destilador de nitrogênio, destilador de bases voláteis, mufla, estufas, balança analítica e técnica;
- Prensa manual;
- Equipamento para liofilização marca Virtis;
- Geladeira e congelador (freezer) doméstico;
- Sistema para captação de voláteis de acordo com a Figura 1;
- Cromatógrafo de gás Perkin Elmer modelo 990, com detector de ionização de chama provido de uma coluna capilar de aço inoxidável (WCOT) de alta resolução com 15,24 m (500 pés) de comprimento, por 0,508

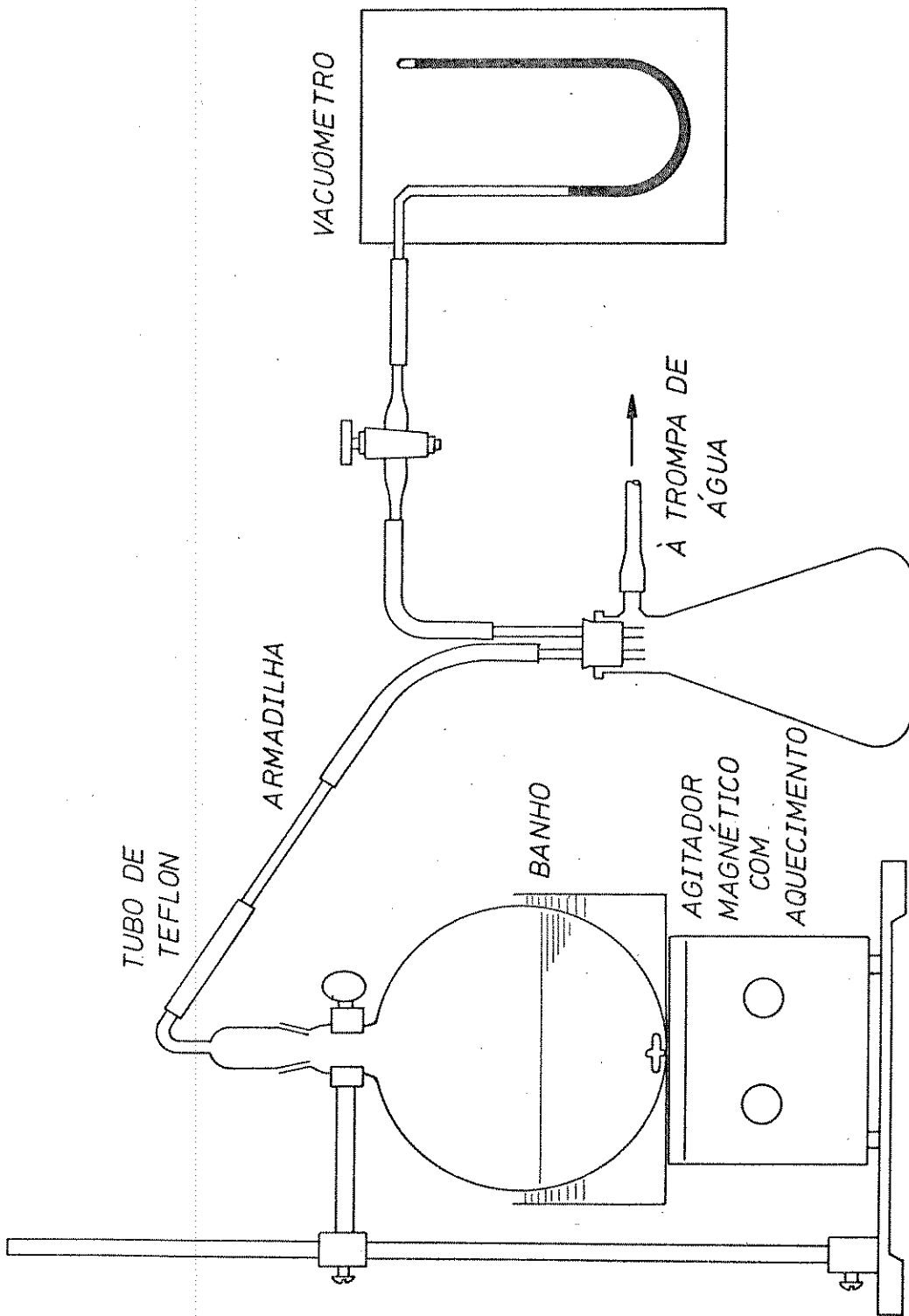


Figura 1. Sistema de aprisionamento em Porapak Q por sucção

mm (0,02 polegadas) de diâmetro interno. Fase líquida: óleo de silicone SF 96 contendo 5% de Igepol CO880. Dispositivo "Splitter" Perkin Elmer nº 009 0598 com um restritor nº 1 para introdução de amostras pequenas nas colunas capilares.

### 3.2. - MÉTODOS

O fluxograma da Figura 2 mostra a sequência de operações para a obtenção dos extratos primários que serviram de base para definir as melhores condições de processamento.

Os resíduos de camarão foram de 2 tipos (I e III), cada tipo dando origem a 3 extratos em função do número de métodos de cocção estabelecidos. Desta maneira, foram obtidas 6 preparações.

#### 3.2.1. Preparo da matéria-prima

Os resíduos (I e III) foram lavados com água corrente, deixados escorrer por 5 minutos e logo divididos em porções de 1 Kg.

#### 3.2.2. Método de cocção e prensagem

##### 3.2.2.1. Cocção em recipiente aberto

Em um recipiente aberto ferveu-se 500 mL de água e nele foi despejado uma porção de resíduos de camarão (1 Kg) e após 10 minutos de cocção, o recipiente foi resfriado rapidamente em água corrente.

O líquido resultante do cozimento, foi recolhido e pe

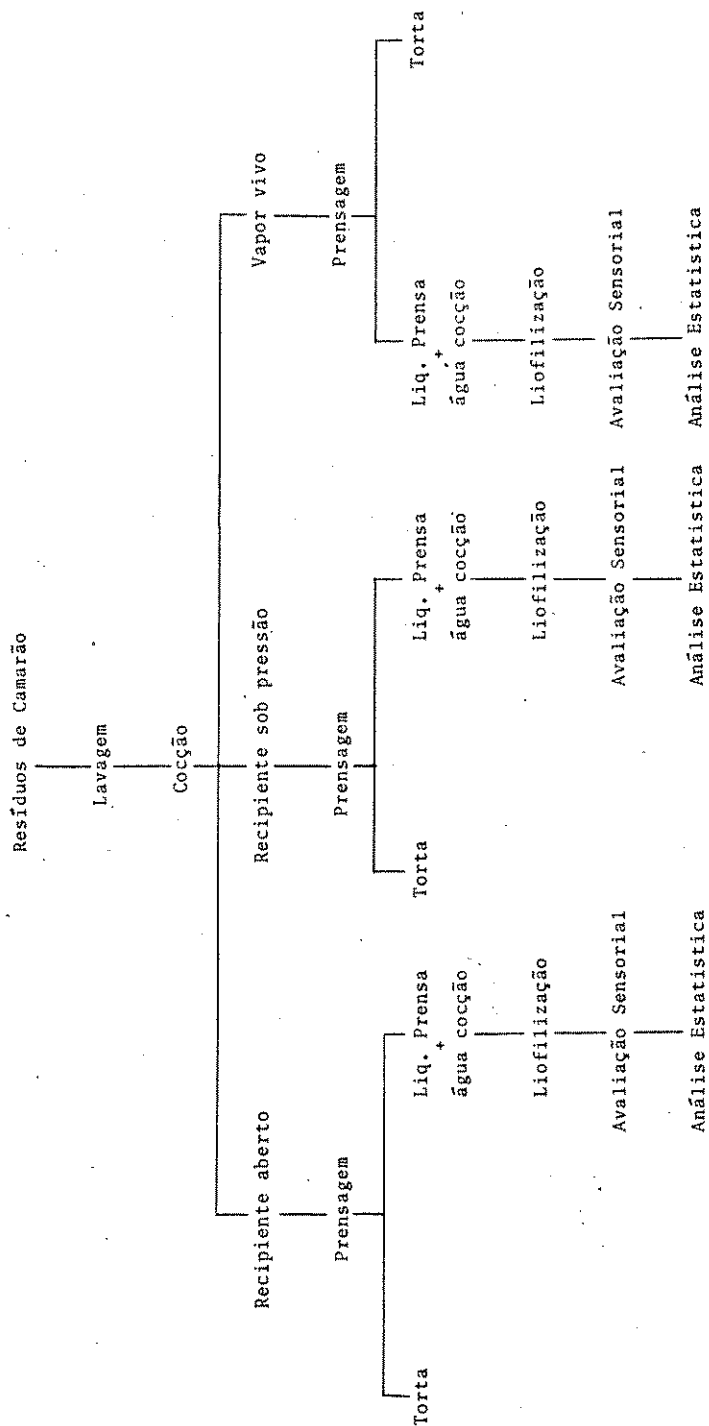


Figura 2. Fluxograma da obtenção de extratos aromáticos a partir de resíduos de camarão.



sado. Os resíduos foram prensados em sacos de tecido de algodão e o extrato obtido na prensagem foi pesado e misturado ao líquido anterior.

Alíquotas foram separadas para análise de sólidos totais, proteínas, bases voláteis e cinzas. O resto do extrato foi congelado e liofilizado.

#### 3.2.2.2. Cocção em recipiente sob pressão

O procedimento foi o mesmo do item 3.2.2.1., apenas que, usou-se recipiente sob pressão em lugar de recipiente aberto.

Foi separada alíquota para as análises mencionadas e o restante do extrato foi congelado e liofilizado.

#### 3.2.2.2. Cocção em vapor

Os resíduos de camarão foram colocados em uma peneira comum apoiada em uma bandeja (para recolhimento do líquido escoado). O sistema foi colocado numa câmara para cocção com vapor vivo à pressão ambiente. Passou-se vapor durante 10 minutos. Resfriou-se.

O líquido escoado na bandeja foi pesado. Os sólidos foram colocados em sacos de tecido de algodão e prensados. O líquido de prensa foi pesado e misturado ao anterior, retirando-se uma amostra para as determinações químicas, e o extrato remanescente foi liofilizado.

#### 3.2.3. Liofilização

Os líquidos foram congelados num "freezer" comum (-18°C) e liofilizados num equipamento de marca Virtis, com capacidade para 3 Kg de material congelado. As condições foram:

Temperatura de secagem: 25-28°C

Pressão da câmara : 10 mmHg

### 3.2.4. Análise sensorial dos produtos liofilizados

Os produtos secos obtidos foram reconstituídos na mesma proporção de sólidos existentes nos extratos antes da liofilização. Adicionou-se 1% de sal e 0,25% de MSG, para reforçar o "flavor" da carne (7,31).

O teste foi feito com uma equipe selecionada e treinada, à qual foi oferecida 25 mL do extrato reconstituído para cada provador, cuidando-se para que a temperatura mantivesse-se ao redor de 45 a 50°C, para que os provadores pudessem perceber melhor os voláteis liberados.

Na cabine de prova, foi acesa a luz vermelha para evitar a influência das diferenças de cor que poderiam levar a conclusões que não interessariam do ponto vista do sabor e do odor.

Os testes para odor e sabor foram feitos utilizando-se escala não estruturada de 9 pontos. O delineamento usado foi blocos ao acaso com duas repetições. O sorteio dos blocos seguiu o esquema abaixo.

A B C	B C A
B C A	A B C
C A B	C A B

sendo

A = extrato obtido por cocção em recipiente aberto

B = extrato obtido por cocção em recipiente sob pressão

C = extrato obtido por cocção com vapor vivo

Na Figura 3, apresenta-se o modelo da ficha utilizada na análise sensorial.

3.2.5. Análises químicas da matéria-prima, dos produtos intermediários e do produto final

3.2.5.1. Sólidos totais

Determinado pelo método 18.023 da AOAC de 1980 (2)

3.2.5.2. Proteínas

(Nx6.25). Empregou-se o método semi-micro-Kajeldahl de acordo com o nº 18026 da AOAC de 1980 (2).

3.2.5.3. Bases voláteis totais (B.V.T.)

As bases voláteis totais foram determinadas pelo método de LUECKE & GEIDEL (67), com deslocamento das bases pelo MgO. O produto da destilação é recolhido em ácido bórico a 2%, usando-se como indicador misto o vermelho de metila e verde bromocresol. Os resultados são expressos em mg/100g de amostra.

3.2.5.4. Cinzas

Determinadas pelo método da AOAC nº 18.025 de 1980 (2).

3.2.5.5. Cálcio

Determinado por complexação com EDTA (67).

3.2.5.6. Lipídeos totais

Determinados pelo método de BLIGH & DYER (8).

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

Prove cada amostra e dê a sua opinião sobre o ODOR e SABOR, usando as escalas abaixo. Se desejar faça comentários.

ODOR

Nº AMOSTRA	CARACTERÍSTICO	NÃO CARACTERÍSTICO
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

SABOR

Nº AMOSTRA	CARACTERÍSTICO	NÃO CARACTERÍSTICO
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

COMENTÁRIOS: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Figura 3. Modelo da ficha utilizada na avaliação sensorial dos extratos de camarão.

### 3.2.6. Adição de suportes para melhorar a fixação dos compostos aromáticos durante a liofilização

A avaliação sensorial dos extratos preparados anteriormente serviu para definir o melhor sistema de cocção quanto ao aroma e quanto ao rendimento do extrato. Para melhorar a retenção do "flavor" foram testados diversos suportes ou fixadores relatados na literatura. O fluxograma da Figura 4, apresenta a sequência de etapas empregadas para a obtenção das 10 preparações integrantes deste estudo.

A matéria-prima empregada nesta etapa da pesquisa consistiu só dos tipos extremos de resíduos, isto é: tipo I e tipo III. Ambos os resíduos foram cozidos em recipientes sob pressão prensados e o caldo dividido em 5 partes iguais. Na primeira, foi adicionado maltodextrina, na segunda amido de milho, na terceira goma arábica, na quarta óleo vegetal e a quinta porção foi sem nenhum suporte, para ser usada como controle.

Os suportes foram adicionados numa porcentagem similar a dos sólidos totais do caldo, de tal modo que no extrato final seco o material adicionado foi 50% dos sólidos totais.

A todas as misturas, incluindo o controle, foram adicionados 2% de lecitina (calculado na base do teor de sólidos da mistura) e foram emulsificados num liquidificador comum quando os volumes eram menores que 1 litro, ou em um moinho coloidal quando os volumes eram maiores.

O congelamento foi efetuado em bandejas de alumínio planas, resfriando-as externamente com uma mistura de gelo seco e álcool etílico (1:1 p/v), a fim de solidificar a mistura antes da quebra da emulsão. O produto congelado foi liofi-

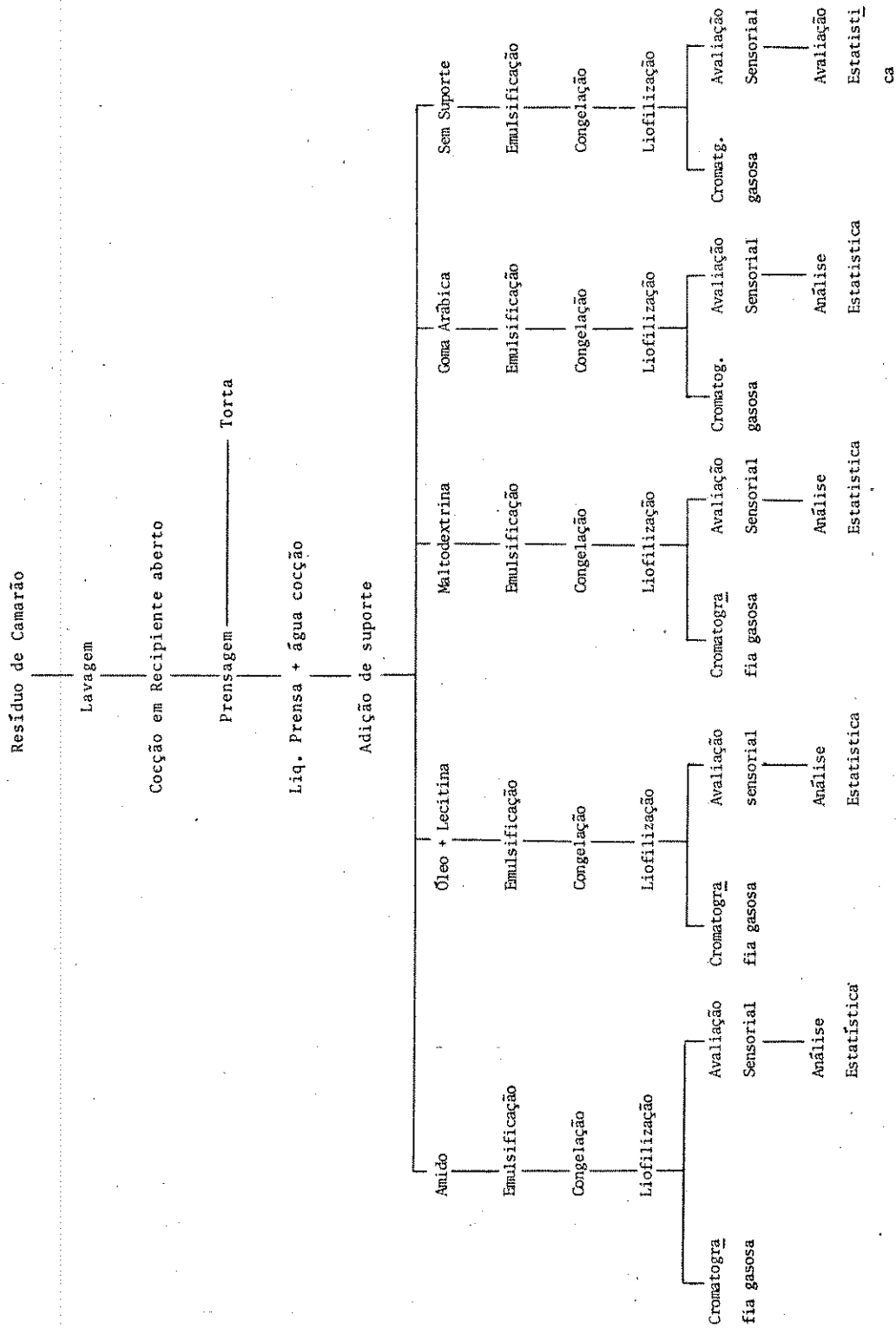


Figura 4. Fluxograma para a obtenção de extratos aromáticos de camarão, com o uso de suportes ou fixadores para melhorar a retenção dos voláteis.

lizado nas condições já descritas.

3.2.7. Avaliação sensorial dos extratos liofilizados de camarão com suportes ou fixadores

O extrato liofilizado foi reconstituído de tal modo que tivesse uma percentagem de sólidos totais semelhantes a do extrato original (sólidos do próprio extrato + sólidos adicionados).

Após reconstituição, adicionou-se 1% de sal e 0,25% de MSG.

Os testes foram realizados pela mesma equipe selecionada e treinada.

O teste sensorial foi realizado de forma semelhante ao descrito no item 3.2.4. e a avaliação dos parâmetros de odor e sabor através de escala não estruturada de 9 pontos. O delineamento utilizado foi o de blocos incompletos, tipo 5 onde:

$t = 5$ ;  $k = 3$ ;  $b = 10$ ;  $\lambda = 2$ ;  $E = 0,83$ ;  $r = 6$  sendo:

$t$  = tratamento;

$k$  = número de amostras por bloco

$\lambda$  = número de vezes que um tratamento aparece com outro;

$b$  = número de blocos;

$r$  = número de repetições;

$E$  = eficiência do delineamento.

O sorteio dos blocos seguiu o seguinte esquema:

1φ\_ A B C

6φ\_ A B D

2φ\_ B E A

7φ\_ C D A

3φ\_ D A E

8φ\_ E A C

4φ\_ B C D

9φ\_ C E B

5φ\_ D C E

10φ\_ E D B

sendo:

A = extrato sem suporte

B = extrato com óleo vegetal

C = extrato com maltodextrina

D = extrato com amido

E = extrato com goma arábica

### 3.2.8. Estudo dos voláteis por cromatografia gasosa

Para a determinação das melhores condições, para a coleta dos voláteis, foi utilizado um extrato de resíduos do tipo III, recém liofilizado sem adição de suporte.

#### 3.2.8.1. Captação dos voláteis por sucção em Porapak

O processo de captura empregado nesta pesquisa corresponde à técnica de FRANCO (29), que por sua vez aperfeiçoou a técnica de SINGLETON & PATTEE (79).

O sistema mostrado na Figura 1 consta de 1 balão de 1 L, no qual é colocada a amostra (sólida ou líquida). O conteúdo do balão pode ser aquecido em banho de água e agitado com agitador magnético.

O balão foi conectado à uma armadilha de Porapak Q, que por sua vez estava conectado a um Kitassato e a uma trompa de água. O vácuo obtido neste sistema foi de 0,64 psi (39mmHg).

Todas as conexões são de vidro ou teflon para evitar



a possível adsorção dos voláteis.

A armadilha foi preparada usando o tubo guia do injetor do cromatógrafo, que é feito de vidro de borosilicato, com um diâmetro interno de 4 mm e um comprimento de 140 mm.

Apenas 40 mm foram empacotados com o polímero Porapak Q, retido entre mechas de lã de vidro silanizadas. O uso deste tubo guia facilitou o seu condicionamento, bastando para isto, colocá-lo no injetor do instrumento e deixá-lo a 200°C com um fluxo de N<sub>2</sub> de 8 mL/min.

Foram determinadas as seguintes condições de captura: quantidade de amostra, tempo de captura, influência da reconstituição em água, temperatura de aquecimento e tempo de condicionamento da armadilha.

A quantidade de amostra foi testada em dois níveis: 0,8 e 1,6g. O tempo de captura foi 2 e 4 h e as temperaturas foram 24°C (ambiente), 50°C e 70°C.

A dissolução do extrato liofilizado para os testes com soluções foi feita com concentração de 1,6% de sólidos totais. Tal concentração é semelhante a do caldo do resíduo tipo III antes de sua liofilização.

Paralelamente, foi submetido ao teste de captura, 0,8g de óleo de milho dissolvido em éter etílico e misturado com celite, a fim de verificar se ele contribuía com voláteis no cromatograma das amostras.

O solvente para a desorção foi éter etílico de alto grau de pureza (29). Para forçar a evacuação do solvente para o tubo coletor da amostra que estava resfriado a 0°C, foi usada uma seringa que por pressão desloca o solvente com os volá

teis.

Desta solução de voláteis foram injetados 5 µL no cromatógrafo.

### 3.2.8.2. Cromatografia gasosa dos voláteis

As condições de uso do cromatógrafo foram as seguintes:

- fluxo de N<sub>2</sub> : 8 mL/min.
- fluxo de ar : 300 mL/min.
- fluxo de H<sub>2</sub> : 30 mL/min.
- Programação de temperatura: 2°C/min.
- Temperatura inicial: 60°C
- Temperatura final : 110°C
- Temperatura do injetor e detector: 200°C
  
- Atenuação: 1 x 8

### 3.2.9. Preparação do extrato de resíduo de camarão na sua condição definitiva para uso em fórmulas alimentares

Através da avaliação subjetiva da análise sensorial e da objetiva por meio da cromatografia gasosa, foi possível determinar as melhores condições para o preparo do extrato do resíduo de camarão.

Como matéria-prima para o extrato final foram usados 30 Kg de uma mistura de resíduo composta de:

- 10% de cabeças de camarão rosa (resíduo tipo III)
- 30% de resíduo tipo I ou seja camarões pequenos sem valor comercial
- 60% de resíduo tipo III provenientes do descascamento

mecânico.

Foi determinada a porcentagem de sólidos totais do caldo obtido por cocção e prensagem. Com base nestes dados foi adicionada uma porcentagem igual de suporte, formado por : maltodextrina (49%), óleo vegetal (49%) e lecitina (2%). Consequentemente, no produto seco, 50% dos sólidos são provenientes do próprio extrato e 50% pelos ingredientes adicionados.

A partir desta etapa, o processamento segue segundo item 3.2.6.

### 3.2.10. Formulação de produtos alimentícios usando-se extrato liofilizado de camarão

#### 3.2.10.1. "Consomê"

Para a formulação do "consomê" foram utilizados os ingredientes mostrados no Quadro nº 4.

Quadro nº 4: Ingredientes para a Formulação do "Consomê" de Camarão Utilizando Distintas Porcentagens do Extrato Liofilizado de Camarão

	A (%)	B (%)	C (%)
Extrato liofilizado de camarão	1,0	1,5	2,0
Sal	1,0	1,0	1,0
Gordura vegetal hidrogenada	5,0	5,0	5,0
MSG	0,5	0,5	0,5
Cebola fresca	1,5	1,5	1,5
Água	91,0	90,5	90,0

Preparo do "consomê"

Fritar a cebola na gordura vegetal hidrogenada.

Os ingredientes em pó, dissolvê-lo em água.

Adicionar a cebola frita e mexer e esperar até a fervura.

Para verificar se o teor de sal tem alguma influência na avaliação do "consomê" foi feito um teste comparativo empregando 1 e 2% de sal.

Outro aditivo comum, cuja influência no aroma foi avaliado no "consomê", foi o ácido cítrico adicionado em porcentagem de 0,05 e 0,1% p/v.

### 3.2.10.2. Sopa creme

A sopa creme foi formulada conforme o Quadro nº 5.

Quadro nº 5: Ingredientes para a Formulação da Sopa Creme de Camarão Utilizando Distintas Porcentagens de Extrato Liofilizado de Camarão (A, B, C) e Extrato "Flavorizante" Comercial (D).

	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)
Gordura vegetal hidrogenada	5,30	5,30	5,30	5,30
Farinha trigo	5,30	5,30	5,30	5,30
Leite em pó integral	2,00	2,00	2,00	2,00
Extrato liofilizado de camarão	0,75	1,50	3,00	-
Extrato "Flavorizante" comercial*	-	-	-	2,00**
MSG	0,45	0,45	0,45	0,45
Sal	1,00	1,00	1,00	1,00
Salsa desidratada	0,30	0,30	0,30	0,30
Cebola fresca	1,20	1,20	1,20	1,20
Água	83,70	82,95	81,45	82,45

\* O produto comercial usado na fórmula D é vendido como "flavorizante" de camarão natural, reforçado com aroma sintético.

\*\* Dosagem recomendada pelo fabricante.

Preparo do creme: fritar a cebola na gordura vegetal hidrogenada, aquecida, dissolver na água os ingredientes em pó; adicionar esta mistura à cebola frita, mexer bem e esperar ferver, depois de pronto, colocar por cima a salsa desidratada.

### 3.2.10.3. Biscoito com aroma de camarão

O biscoito tipo coquetel foi formulado segundo o Quadro nº 6.

Quadro nº 6: Ingredientes para a Formulação de Biscoito Tipo Coquetel, Usando Extrato Liofilizado de Camarão (A), e o Extrato "Flavorizante" Comercial (B).

Parte I	A (%)	B (%)
Farinha de trigo	62,4	62,4
Gordura vegetal hidrogenada	5,6	5,6
Sal	0,7	0,7
Fermento biológico	1,7	1,7
Ácido cítrico	0,4	0,4
MSG	0,5	0,5
Parte II		
Glucose de milho	2,4	2,4

Quadro nº 6: continuação

Parte III	A (%)	B (%)
Extrato liofilizado de camarão	1,5	-
Extrato "flavorizante" comercial	-	1,5
Parte IV		
Água a 32°C	26,0	26,0

Misturar bem os ingredientes da parte I. Diluir previamente o xarope em água. Reconstituir só a metade do extrato liofilizado na água restante (na formulação B, reconstituir o extrato "flavorizante" comercial).

Juntar aos poucos todos os ingredientes, amassar bem e deixar em repouso por 2:30h numa estufa a 32°C.

Abrir a massa até a espessura desejada (aproximadamente 0,3 mm) e cortar.

Temperatura do forno: 200-220°C

Tempo : 10-15 min.

Depois de assados, quando ainda quentes, dar um banho em gordura vegetal hidrogenada derretida e aplicar externamente uma mistura de sal comum e o restante do extrato liofilizado de camarão (ou "flavorizante" comercial), separado anteriormente. A mistura aromatizante para aplicação externa tem a seguinte composição:

Quadro nº 7: Ingredientes da mistura para aromatizar externamente os biscoitos.

	A' (%)	B' (%)
MSG	20,0	20,0
Sal comum	40,0	40,0
Extrato liofilizado de camarão	40,0	-
Extrato "flavorizante" comercial	-	40,0

3.2.11. Análise sensorial dos produtos formulados na base do extrato liofilizado de camarão

Os "consomês" e as sopas creme foram testado nas condições descritas em 3.2.4.

Os biscoitos foram oferecidos a temperatura ambiente, não sendo solicitada a avaliação da textura, apenas do odor e sabor.

No delineamento do teste da sopa creme utilizou-se o quadrado latino (4 x 4) com repetição.

O delineamento estatístico usado no teste sensorial para verificar a influência do sal no "consomê" foi blocos ao acaso (2 amostras). Para o biscoito também usou-se o mesmo delineamento.

As análises sensoriais detalhadas em 3.2.4.; 3.2.7. e 3.2.1.. foram julgadas pela mesma equipe de 6 provadores.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1. Composição Centesimal dos Diferentes Tipos de Resíduos

O Quadro nº 8, apresenta a composição dos 3 tipos de resíduos que resultam da industrialização de camarão, para o consumo refrigerado, congelado e enlatado. Naturalmente podem ser encontrados outros tipos de resíduos, porém, eles representam misturas intermediárias dos tipos extremos aqui analisados.

Dos dados do Quadro nº 8, pode-se deduzir que os teores de proteína, cinza e cálcio podem ser usados para determinar a natureza do resíduo.

Os resíduos do tipo I, tem um teor de proteína ao redor de 13%, isto é, assemelha-se com o teor do camarão inteiro. Os resíduos tipo II e III, apresentam teores decrescentes de proteínas, coincidente com um aumento do teor de cinza e cálcio. É interessante salientar que nos resíduos tipo II e tipo III, a conversão do nitrogênio total para proteínas, pelo fator 6,25 é cada vez menos verdadeira já que a casca contém quantidades consideráveis de  $\beta$  (1-4) N-acetil-D-glucosamina (33) (no polímero quitina) de tal maneira que a porcentagem de proteínas apresentado no Quadro é na prática menor ainda. A porcentagem de nitrogênio de origem proteica (peptídeos, aminoácidos e algumas amidas) deve ter grande importância no desenvolvimento do aroma e sabor como tem sido relatado em diversas publi-



quadro nº 8: Composição Centesimal dos Principais Tipos de Resíduos do Processamento de Camarão, Coletados na Indústria

Componentes	Resíduo Tipo I *		Resíduo Tipo II **		Resíduo Tipo III ***	
	Base Úmida	Base Seca	Base Úmida	Base Seca	Base Úmida	Base Seca
Água (%)	78,00	-	77,00	-	81,80	-
Proteína Bruta (Nx6,25) (%)	13,00	59,10	10,81	47,00	7,37	40,49
Lipídeos totais (%)	1,72	7,81	1,11	4,82	0,63	3,46
Cinzas (%)	3,90	17,72	4,39	19,16	5,55	30,22
Cálcio (%)	0,90	4,09	1,62	7,04	2,01	11,04
Nitrogênio volátil (mg/%)	10,20	-	14,10	-	8,30	-

\* camarões sete barbas inteiros, menores do que o tamanho comercial; camarões com manchas, danificados mecanicamente, caudas quebradas, alguns cefalotórax.  
 \* Resíduos de camarões rosa, resultantes do descascamento manual.  
 \* Resíduos do descascamento mecânico de camarões sete barbas, constituído principalmente por cascas exaustivamente lavadas, pela própria natureza do processo.

O teor de cálcio e das bases voláteis foram incluídos no Quadro de composição centesimal porque estes compostos possuem sabores ou odores próprios, que podem influir na avaliação sensorial. Além disso, as bases voláteis servem como índice de frescor. Neste aspecto, o teor de bases voláteis revela que, as condições sanitárias dos resíduos são aceitáveis. O valor maior encontrado no resíduo tipo II, explica-se pela contribuição relativamente maior de detritos do aparelho digestivo nesta classe de resíduos. Tais detritos contêm enzimas capazes de desaminar a glutamina, a aspargina e outras enzimas capazes de descarboxilar aminoácidos, produzindo as respectivas aminas. A amostra do tipo III apresentou valores baixos de bases voláteis, provavelmente porque as diversas fases do processo mecanizado, terminam lixiviando a maior parte dos materiais solúveis.

#### 4.2. Influência dos Diferentes Tipos de Cocção

O Quadro nº 9, resume as características do extrato dos resíduos do tipo I com os diferentes sistemas de cocção.

Quadro nº 9: Quantidades Médias de Caldo Recuperado de Resíduos de Camarão (Tipo I), Obtidos por Diferentes Métodos de Cocção.

	Cocção em Recipiente Comum	Cocção em Recipiente Pressão	Cocção com Vapor Vivo
Quantidade inicial de resíduos (Kg)	1,00	1,00	1,00
Peso da água adiciona da (Kg)	0,50	0,50	0,00
Peso líquido drenado após cocção (Kg)	0,44	0,25	0,52
Peso líquido obtido após prensagem (Kg)	0,32	0,38	0,28
Peso total do extrato (Kg)	0,76	0,63	0,80
Peso torta de prensa (Kg)	0,38	0,42	0,40
Quantidade liofiliza- da (Kg)	0,50	0,50	0,50

Analisando o Quadro nº 9, deduz-se que a cocção à pressão é o método que produz menor volume de líquido, uma condição muito importante para o custo da liofilização.

O processo com vapor direto, mesmo sem a adição inicial de água deu volumes maiores de extrato, já que neste método há uma condensação contínua do vapor, que é recolhido no depósito embaixo da peneira que suporta os resíduos de camarão.

Pode-se ter um melhor esclarecimentos dos processos

através da análise do Quadro nº 10.

Quadro nº 10: Composição Química dos caldos de Resíduos de Camarão (Tipo I) Obtidos por Distintos Métodos de Cocção.

	Recipiente aberto		Recipiente sob pressão		Vapor Vivo	
	g/100g liq.	g/1 Kg resíduo	g/100g liq.	g/1 Kg resíduo	g/100g liq.	g/1 Kg resíduo
Sólidos totais	2,60	19,8	4,23	26,65	3,10	24,80
Proteína bruta (Nx6,25)	1,91	14,51	2,88	18,14	1,97	15,76
Lipídeos totais	0,11	0,84	0,20	1,26	0,10	0,80
Bases Nitrogenadas voláteis (mg/100g)	9,13	69,39	11,62	73,21	4,98	39,84
Cinzas	0,185	1,41	0,330	2,08	0,232	1,86
Cálcio	0,032	0,24	0,059	0,37	0,035	0,28

Os dados deste Quadro demonstram que na cocção em recipiente sob pressão os líquidos são mais concentrados, tanto na base de sólidos totais, quanto em proteínas. Em termos absoluto também houve uma maior extratibilidade de solúveis com este método. Foram extraídos 26,65g de sólidos totais e 18,14g de proteínas por Kg de resíduos. Esses valores correspondem rendimentos de 12% e 14% de extração.

No método de cocção em recipiente aberto, os rendimentos da extração foram de 9% e 11,2% para sólidos e proteínas respectivamente, enquanto que no método com vapor direto, os rendimentos atingiram 11,3% e 12,2%; maiores que a cocção em recipiente aberto, porém ainda inferiores à cocção com pressão.

Infelizmente a cocção sob pressão, foi também eficiente na extração dos minerais, especialmente cálcio. Provavelmente as condições mais drásticas deste tratamento consigam dissociar os complexos de quitina e carbonato de cálcio. O método com pressão solubilizou 4,11% do cálcio total contra 2,67% e 3,11% do método em recipiente aberto e com vapor direto respectivamente.

O teor de bases voláteis determinado nos líquidos de cocção foi também superior no método à pressão. Pode-se aceitar que a temperatura acima de 100°C promova uma maior decomposição da uréia e das amidas dos ácidos glutâmico e aspártico, gerando amônia, que é o componente principal das bases voláteis. O método de cocção com vapor direto deu os valores mais baixos de base volátil provavelmente pelo seu deslocamento contínuo de voláteis no vapor circulante.

#### 4.3. Avaliação Sensorial dos Extratos Obtidos por Diferentes Métodos de Cocção

O Quadro nº 11 apresenta os resultados médios da análise sensorial dos três extratos do Quadro nº 9, que foram liofilizados e testados após reconstituição com salmoura a 1%, de tal modo que a concentração de sólidos das amostras fossem iguais a dos extratos iniciais.

Quadro nº 11: Resultados médios dos Parâmetros Odor e Sabor dos Extratos Liofilizado de Resíduos de Camarão do Tipo I, Preparados por 3 Sistemas de Cocção

Método Cocção	Odor	Sabor
A - Recipiente aberto	7,13	7,51
B - Recipiente sob Pressão	7,35	7,55
C - Vapor Direto	6,77	7,27

O Quadro nº 11 revela que há uma tendência das características mais típicas de camarão corresponderem à preparação em recipiente sob pressão a qual obteve as médias maiores: 7,35 e 7,55 para odor e sabor, respectivamente para um valor máximo de 9,0. Porém, pela análise de variância dos dados da avaliação organoléptica concluiu-se que não existe diferença significativa entre os três métodos.

A preparação tratada com vapor direto, apresentou as médias menores, porém não significativas, mostrando que nesta modalidade há uma redução dos aromas no vapor circulante.

A avaliação do conjunto de determinações químicas e sensoriais indica que a cocção dos resíduos em recipiente sob pressão é a técnica mais recomendável, pela maior intensidade do aroma e sabor, pelo maior rendimento de extração e pelo menor volume de líquido obtido para a posterior liofilização. A formação de maior teor de bases nitrogenadas voláteis e o acréscimo do cálcio solúvel aparentemente não causam depreciação das propriedades organolépticas deste extrato.

#### 4.4. Influência do Tipo de Resíduo na Obtenção do Extrato Aromático

Após ter definido as condições de cocção, foi planejado um experimento comparativo usando 2 resíduos diametralmente diferentes. Tal experimento teve a finalidade de saber se os resíduos do tipo III (praticamente cascas puras) prestavam também para preparar extratos aromáticos.

O Quadro nº 12, apresenta as características de extração de resíduos do tipo I e tipo III obtidos pelo cozimento em recipiente sob pressão.

Quadro nº 12: Valores Médios das Quantidades de Caldo Recuperado de Resíduos de Camarão Tipo I e III, Processados em recipiente sob pressão.

	Resíduo Tipo I	Resíduo Tipo III
Quantidade inicial (Kg) *	10,00	10,00

Quadro nº 12: continuação

	Resíduo Tipo I	Resíduo Tipo III
Água adicionada para cocção (Kg)	5,00	5,00
Peso líquido drenado após cocção (Kg)	5,44	7,64
Peso líquido obtido da Prensagem (Kg)	0,81	2,58
Total do caldo (Kg)	6,25	10,22
Peso da torta (Kg)	7,60	3,40

\* Processada em 3 porções de 3,33 Kg

Pode se verificar pelo Quadro nº 12 que após cocção e prensagem do resíduo tipo III o peso do caldo foi 63% maior que no caldo do resíduo tipo I. Isto se deve ao fato de que o resíduo tipo III, pela própria natureza do processo retira uma grande parte dos sólidos solúveis, deixando praticamente cascas puras; por este motivo, na prensagem de resíduo cozido há uma melhor retirada de água. Incidentalmente, neste tipo de resíduo, existe um conteúdo de água maior do que no resíduo tipo I.

Pela quantidade de torta que se obtém, pode-se ver que há uma melhor prensagem no resíduo tipo III, isto é a água aderida superficialmente é toda retirada. Já no resíduo tipo I, com um conteúdo maior de proteínas musculares a ligação da água é mais forte e a drenagem é menor.

Em termos de liofilização, esta quantidade adicional de água, seria uma desvantagem, já que aumentaria o custo do



processo.

Para poder dizer com certeza se este tipo de resíduo serve ou não para a preparação de extratos aromáticos é necessário avaliar outros parâmetros igualmente importantes. Nos Quadros nº 13 e 14 encontram-se dados adicionais para uma avaliação mais completa.

Quadro nº 13: Composição Química dos Caldos Obtidos de Resíduo de Camarão Tipo I e Tipo III, processados à pressão

Componentes obtidos de 10 Kg iniciais	Resíduo Tipo I	Resíduo Tipo III
Sólidos totais (g)	300,00	163,30
Proteína bruta (Nx6,25) (g)	269,40	142,30
Cinzas (g)	30,00	15,20
Cálcio (g)	4,60	3,10
Lipídeos totais (g)	~ 0,00	~ 0,00
Bases nitrogenadas voláteis (mg)	743,10	663,40

A quantidade de sólidos existentes no resíduo tipo I é aproximadamente 84% à mais do que no resíduo tipo III. O rendimento do processo em relação a sólidos, é de 4,80% e 1,59% para resíduo tipo I e tipo III, respectivamente.

Já era esperado que a quantidade de sólidos totais e proteínas fossem menores no resíduo tipo III do que no tipo I. Os dados do Quadro nº 13 revelam que os caldos deste último

tipo, apresentaram 89,3% a mais de proteínas que o resíduo tipo III.

Um aspecto positivo do resíduo do tipo III é a menor quantidade de cálcio e bases nitrogenadas voláteis. O cálcio na forma iônica tem um sabor amargo e aumenta a higroscopicidade dos produtos em pó.

Ainda para completar o estudo do resíduo tipo III, foram feitas avaliações sensoriais, que em última instância são os parâmetros mais decisivos.

Quadro nº 14: Resultados Médios dos Parâmetros de odor e sabor dos Extratos de Resíduos de Camarão dos Tipos I e III que foram Liofilizados Juntamente com os Diversos Suportes ou Fixadores.

Tipo de Suporte	Odor		Sabor	
	Resíduo Tipo I	Resíduo Tipo III	Resíduo Tipo I	Resíduo Tipo III
Sem Suporte	6,33	5,48	6,20	4,49
Óleo Vegetal	6,38	5,47	6,48	4,94
Maltodextrina	6,47	5,64	6,26	4,55
Amido de Milho	6,43	5,61	6,11	4,32
Goma Arábica	6,03	5,07	5,98	4,18

A análise de variância revelou que para o parâmetro odor, os extratos dos resíduos liofilizados sem suporte não diferiram dos extratos com óleo vegetal, maltodextrina ou amido

de milho. Diferindo apenas do extrato com goma arábica a nível de 1% de significância.

Os extratos com óleo vegetal não diferiram dos extratos com maltodextrina ou amido, mas diferiram a nível de 1% de significância dos extratos com goma arábica.

Os extratos com maltodextrina não diferem dos extratos com amido milho, mas diferem a nível de 1% com os de goma arábica.

Os extratos com amido de milho diferem dos extratos com goma arábica a nível de 1% de significância.

E quanto ao parâmetro sabor, nos extratos obtidos com os dois tipos de resíduos, os resultados foram os seguintes:

Extratos sem suporte não diferem dos extratos com maltodextrina, ou com amido milho ou com goma arábica. Porém diferem a nível de 5% de significância dos extratos com óleo vegetal.

Os extratos com óleo vegetal não diferem dos extratos com maltodextrina, mas diferem a nível de 5% dos extratos com amido de milho e a nível de 1% dos extratos com goma arábica.

Os extratos com maltodextrina não diferem dos extratos com amido, mas diferem, a nível de 5% de significância dos extratos com goma arábica.

Entretanto os extratos com amido e com goma arábica não diferem entre si.

Considerando estes resultados e os valores das médias de odor e sabor, concluiu-se que os extratos com goma arábica ou com amido de milho são os suportes menos eficientes quanto à retenção de odor e sabor. O óleo vegetal foi o único suporte a melhorar o julgamento do sabor.

E quanto à influência do tipo de resíduo, a análise de variancia demonstrou que existe diferença significativa a nível de 1% de significância entre os extratos obtidos do resíduo tipo I e do tipo III; não importando se o extrato foi preparado com suporte ou se puro.

Numa escala de 9 pontos, os resíduos tipo III obtiveram para sabor uma média próxima de 50% do valor máximo, o que indica um sabor moderadamente aceitável. Entretanto, para o odor, as médias do resíduo III foram um pouco maiores, podendo-se qualificá-lo de aceitável.

O extrato dos resíduos tipo I, em troca, obteve para sabor e odor valores próximos de 70% do valor máximo.

De qualquer jeito, resíduos tipicamente de cascas (III) não são comuns na indústria, a qual fornecerá uma mistura com características intermediárias entre I e III.

Tanto em relação ao odor como ao sabor, o tratamento que maior média alcançou foi com maltodextrina. É justificado isto pelo fato de que este carboidrato forma uma estrutura amorfa que é estabilizada por ligações de hidrogênio entre os carboidratos formando as tais microregiões ou lagoas de solutos, altamente concentradas (15, 25, 26, 52, 75).

Porém em carboidratos de alto peso molecular ou sistemas poliméricos (PVP, Amido e Celulose) a retenção de voláteis é bem menor. Para concentrações iniciais altas de voláteis (0,5-1,0% p/p), os carboidratos de baixo peso molecular são muito mais eficientes do que os sistemas poliméricos. Entretanto, em baixas concentrações de voláteis, os polímeros também são capazes de reter significativamente os voláteis

(15). Para BARTHOLOMAI et al. (4) e CHIRIFE e KAREL 1973 (15), tanto a celulose como o amido dão uma baixa redução de voláteis devido provavelmente à pequena mobilidade das cadeias. Pelos resultados da avaliação sensorial podemos notar que nos extratos obtidos de qualquer um dos dois resíduos, o tratamento com amido é o que apresentou menor média nos parâmetros de odor e sabor. Além de que quando reconstituído apresentava uma alta sedimentação, o que não é consistente com o seu uso posterior em sopas ou "consomê".

#### 4.5. Cromatografia Gasosa

Paralelamente a análise sensorial que apresenta resultados subjetivos, foram analisados através de cromatografia gasosa, os extratos liofilizados de camarão que dá resultados objetivos.

##### 4.5.1. Otimização dos parâmetros de captura de voláteis e das condições para a análise cromatográfica

A técnica utilizada para a extração dos voláteis foi a de SINGLETON e PATTE (79), aperfeiçoada por FRANCO (29). Esta técnica não utiliza para o arraste dos voláteis os gases hélio ou nitrogênio, que é um fator de economia e simplicidade. Foram estudadas as condições de captura dos voláteis e da cromatografia gasosa, conseguindo-se parâmetros otimizados.

FRANCO (29) estabeleceu que uma armadilha com comprimento entre 2 e 4 cm era adequada para reter os voláteis de forma total. Para estas dimensões, a autora recomenda eluir

os voláteis com 0,2 a 0,3 mL de eter etílico. Quanto à necessidade de equilibração da amostra antes da coleta de voláteis e à influência do sentido da desorção com eter etílico, a autora concluiu que estes parâmetros não eram críticos e podiam ser ignorados.

Juntamente com os parâmetros determinados por FRANCO (29), foram investigadas outras variáveis que poderiam interferir na eficiência da captura e análise dos voláteis do extrato de camarão.

4.5.1.1. Estudo dos parâmetros adicionais realizados com extrato liofilizado de resíduo de camarão tipo III

a) Quantidade de amostra

Os cromatogramas feitos com os voláteis coletados usando de 0,8 g e 1,6g de extrato, sob condições padronizadas, demonstraram que não existe diferenças importantes no número de picos e na concentração dos mesmos. As pequenas diferenças provavelmente devem-se a variações na manipulação.

b) Influência da reconstituição da amostra em água antes da captura dos voláteis

Neste estudo foram realizados provas com o extrato previamente dissolvido em água e sem dissolver, a fim de observar se a presença de água, promovia mudanças na composição de voláteis.

Num experimento inicial, foram coletados os voláteis à temperatura ambiente empregando 0,8g do extrato liofilizado reconstituído em 50 mL de água e 0,8g do extrato sem reconstituição.

Pode-se observar pelos cromatogramas da Figura 5 que o extrato sem reconstituição quase não apresentou voláteis, e o extrato reconstituído apresentou picos bem definidos. Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que a adição de água ao material seco causa uma liberação dos voláteis pelo rompimento da estrutura de microregiões. Esta liberação depende até certo limite do teor de água, porém principalmente da matriz do soluto. Mudanças na estrutura da matriz causam a desestabilização das ligações hidrogeniônicas entre os componentes as quais estabilizam a matriz do soluto no estado amorfo (23, 25, 26,52). A amostra sem água, em contraste, manteve os voláteis fortemente aprisionados quando analisada à temperatura ambiente.

Os ensaios com aquecimento a 70°C, deram cromatogramas completamente diferentes, como pode ser observado na Figura 6. Estes cromatogramas foram obtidos com 0,8g de extrato liofilizado seco e 0,8g de extrato reconstituído com 50 mL de água. Os balões com as amostras foram aquecidas em banho maria a 70°C e foram agitadas continuamente durante o período de captação.

O cromatograma da amostra seca aquecida apresentou um grande número de voláteis na região leve ( $tr < 15$  min.) e de alguns na região intermediária ( $16 < tr < 50$  min.). Na segunda amostra o número de componentes foi menor, localizando-se principalmente na região intermediária.

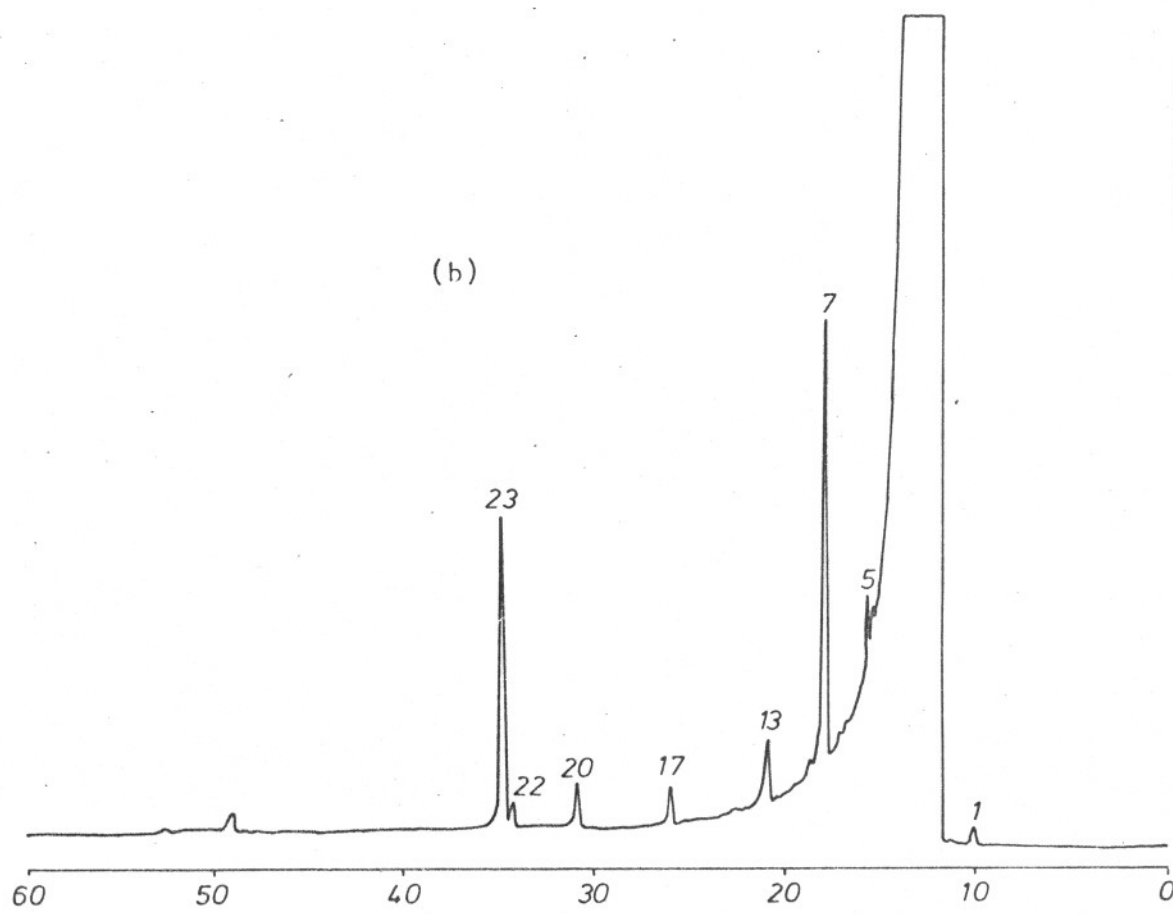
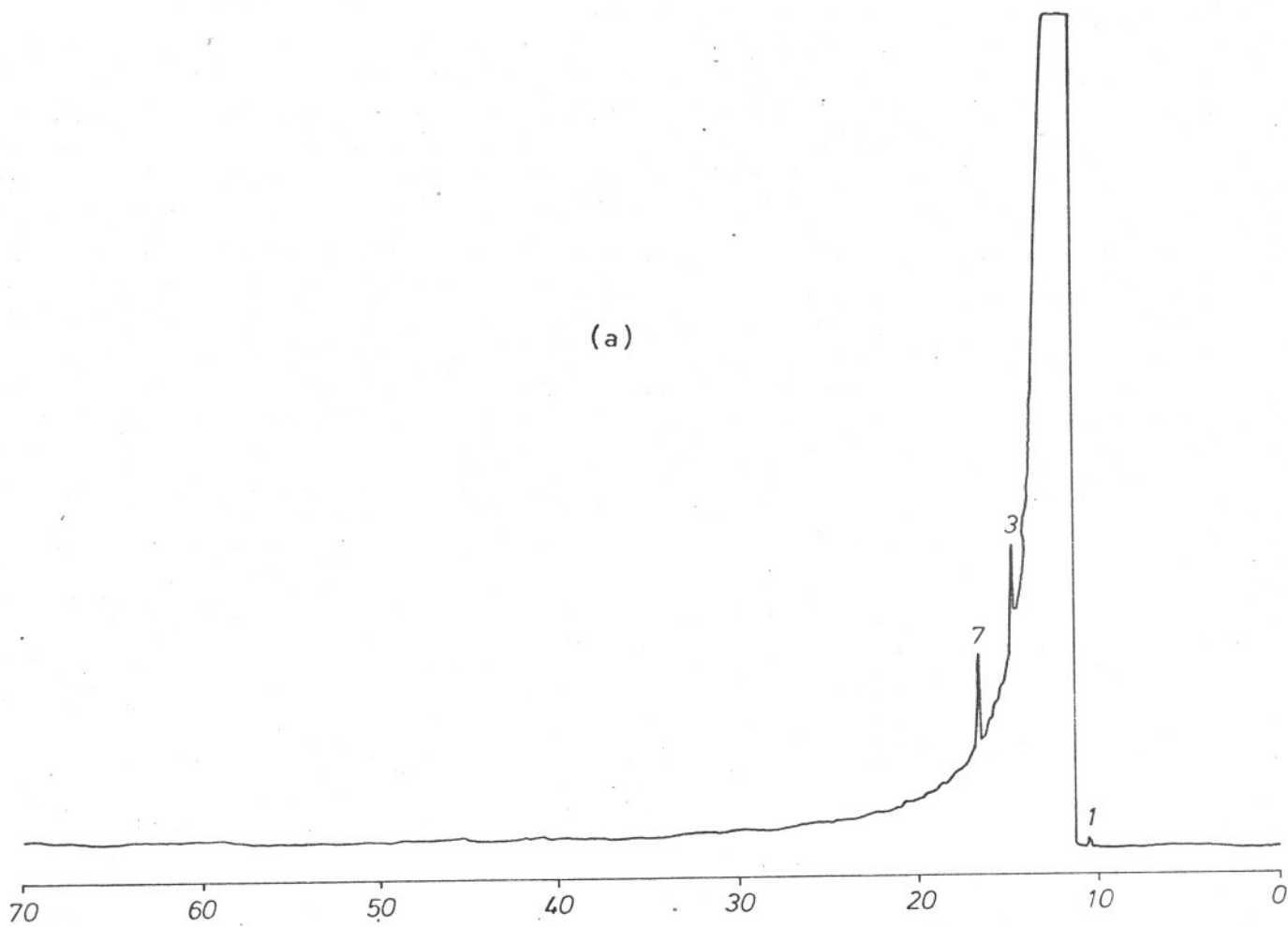
Aparentemente a água liga-se firmemente aos compostos leves, já que eles não volatilizaram na temperatura ambiente e nem a 70°C. No caso de ter-se amostras ricas em voláteis da região leve, fica difícil observar prováveis diferenças entre elas.

Figura 5. Cromatogramas ilustrando a influência da reconstituição em água do extrato liofilizado.

Tipo III: (a) voláteis do extrato sem reconstituição  
(b) voláteis do extrato reconstituído em  
água

A captura foi realizada à temperatura ambiente durante 2 h.





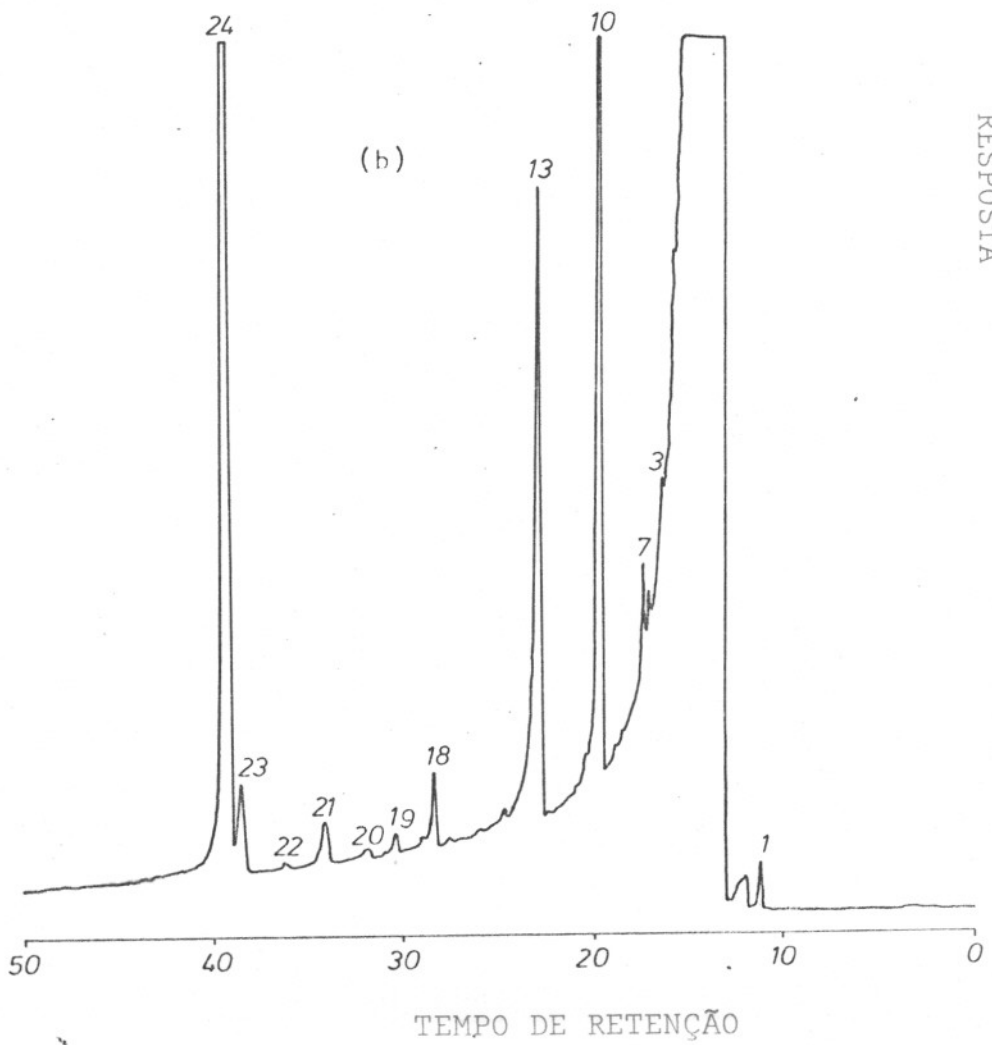
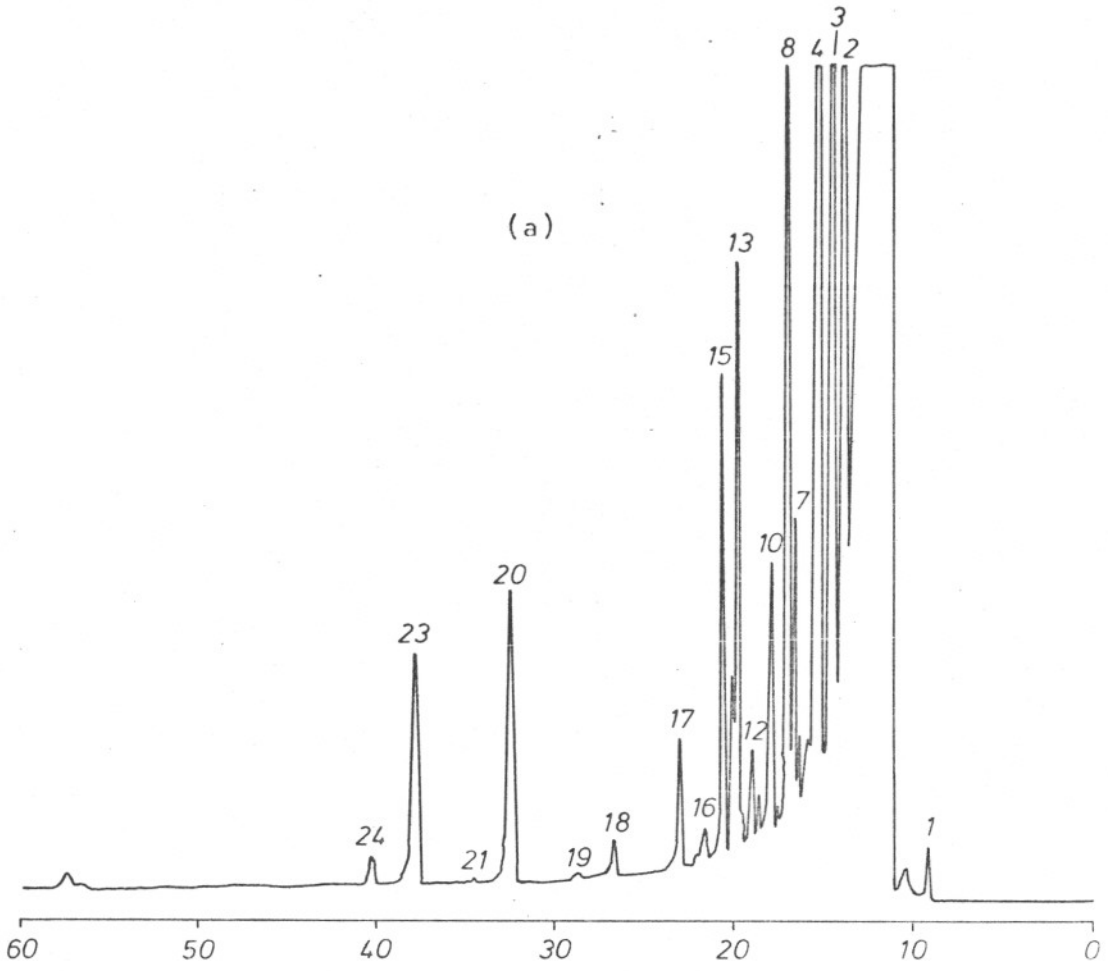
RESPOSTA

TEMPO DE RETENÇÃO

Figura 6. Cromatogramas ilustrando a influência da reconstituição em água do extrato liofilizado tipo III:

- (a) voláteis do extrato sem reconstituição
- (b) voláteis do extrato reconstituído em água

Captura dos voláteis realizada com aquecimento a 70°C por 2 h.



Acredita-se que nas amostras dissolvidas em água, a composição de voláteis seja o resultado de dois efeitos opostos. De um lado ocorre a liberação dos voláteis das microregiões e por outro, há a formação de hidratos com alguns voláteis, fato que diminuiria sua volatilidade. Nas amostras sem água, a composição de voláteis parece depender apenas da temperatura, pois não existem interações com o meio líquido. Os ensaios aquecendo as amostras em seco, demonstraram ser mais reproduzíveis e permitiam uma caracterização mais nítida dos diversos extratos.

c) Influência da temperatura de aquecimento da amostra

Pelo cromatogramas da Figura 7, conclui-se que de um modo geral, as amostras aquecidas apresentam cromatogramas mais ricos. Por exemplo, à temperatura de 70°C (cromatograma c) conseguiu-se um esquema de voláteis mais completo que 50°C (cromatograma b). A amostra sem aquecimento (cromatograma a), não apresenta voláteis. Isto indica que o aquecimento fornece energia suficiente para quebrar as ligações que mantem os voláteis associados aos substratos ou então compostos não voláteis a temperatura ambiente se tornariam gasosos à temperatura mais alta (70°C).

A agitação é necessária para remover os voláteis que estiverem retidos fisicamente pelas partículas do extrato.

d) Tempo de captura dos voláteis

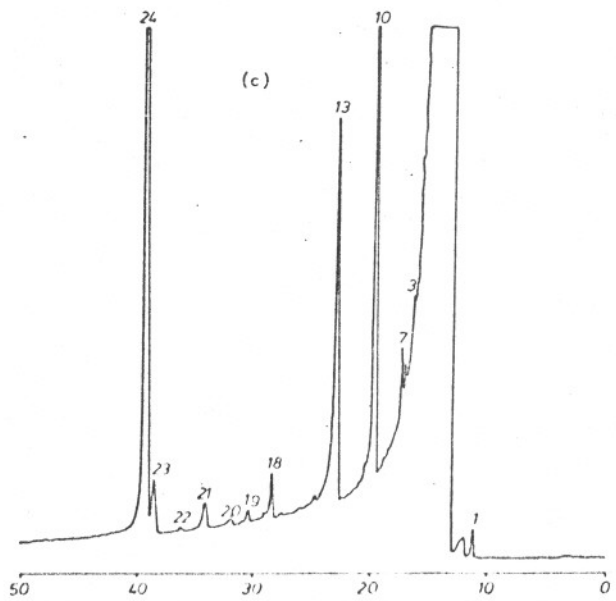
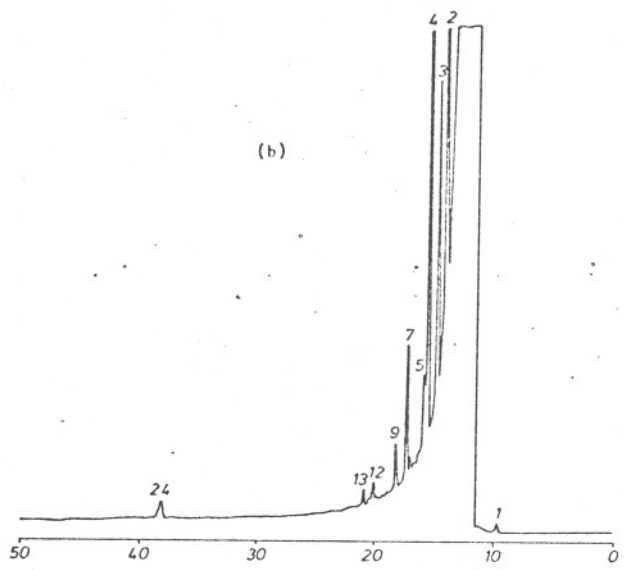
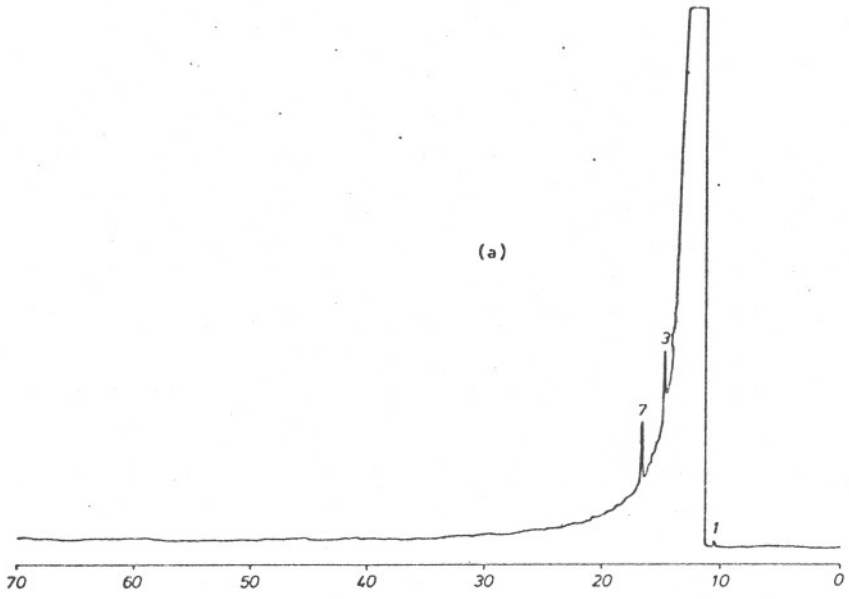
Observando a Figura 8, nota-se que os tempos de captura testados: 2 horas e 4 horas, não apresentam grandes diferenças. O tempo de 4 horas praticamente não apresentou novos componentes e causou variações quantitativas de pouca importância.

Figura 7. Cromatogramas mostrando a influência do aquecimento durante a captura dos voláteis do extrato liofilizado tipo I:

(a) voláteis coletados à temperatura ambiente por 2 h.

(b) voláteis coletados a 50°C por 2 h.

(c) voláteis coletados a 70°C por 2 h.



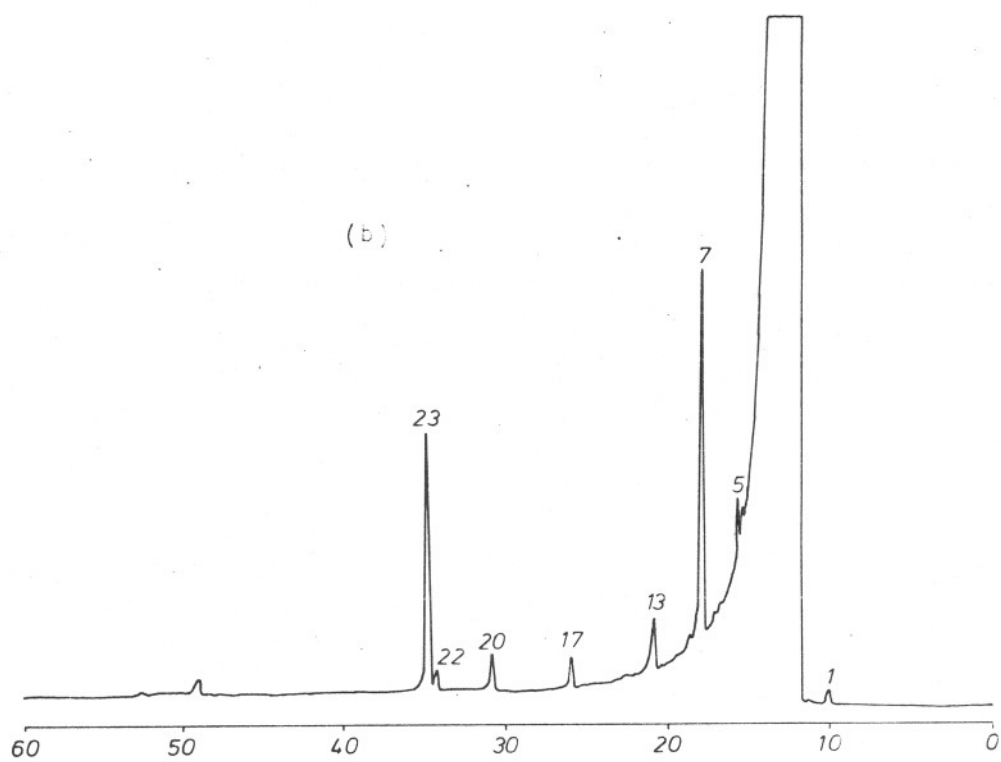
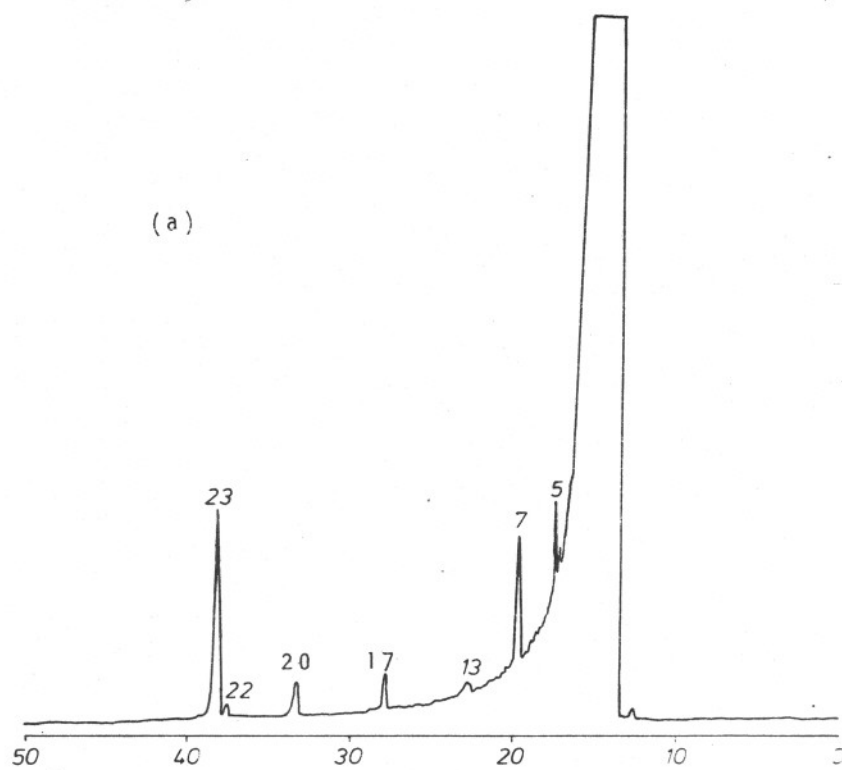
RESPOSTA

TEMPO DE RETENÇÃO

Figura 8. Cromatogramas ilustrando a influência do tempo de captura dos voláteis do extrato liofilizado tipo III:

- (a) captura durante 2 h.
- (b) captura durante 4 h.

Captura realizado a 50°C



PLS01S.Ld

TEMPO DE RETENÇÃO



#### 4.5.2. Estudo comparativo dos voláteis das preparações liofilizadas

A Figura 9 apresenta de forma comparativa, os voláteis dos extratos liofilizados de resíduo de camarão, do tipo I e tipo III (tipos de resíduos especificados no item 3.1.1.

Os dois tipos de resíduos apresentaram aproximadamente 50 compostos. Mesmo que os cromatogramas sejam diferentes, é possível perceber certos componentes comuns nos dois diagramas. Estes compostos tem os números: 8, 15, 17, 20, 23 e 24. A presença constante destes picos em todas as preparações, levou-nos a considerá-los como típicos de camarão.

De um modo geral, os cromatogramas obtidos podem dividir-se em três regiões.

- Região de compostos leves, que apresentam tempo de retenção até 15 minutos. Nesta região localizam-se a maioria das aminas;
- Região de compostos intermediários, com tempo de retenção entre 16 e 50 minutos, contendo o que foi denominados de compostos típicos da espécie;
- Região de voláteis pesados que aparecem após 50 minutos de desenvolvimento.

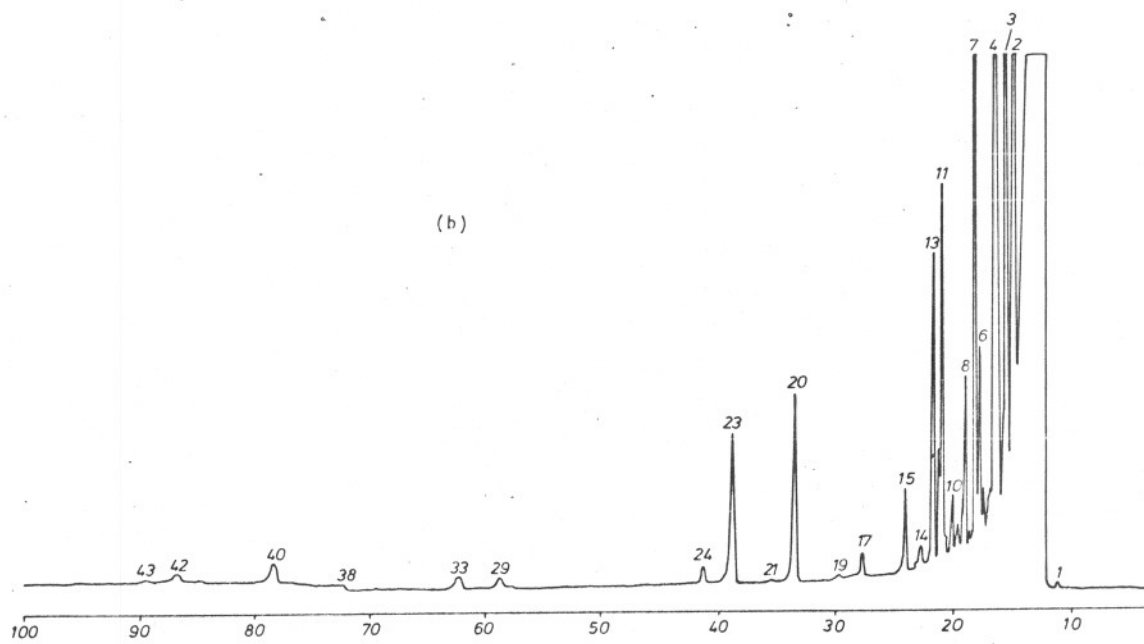
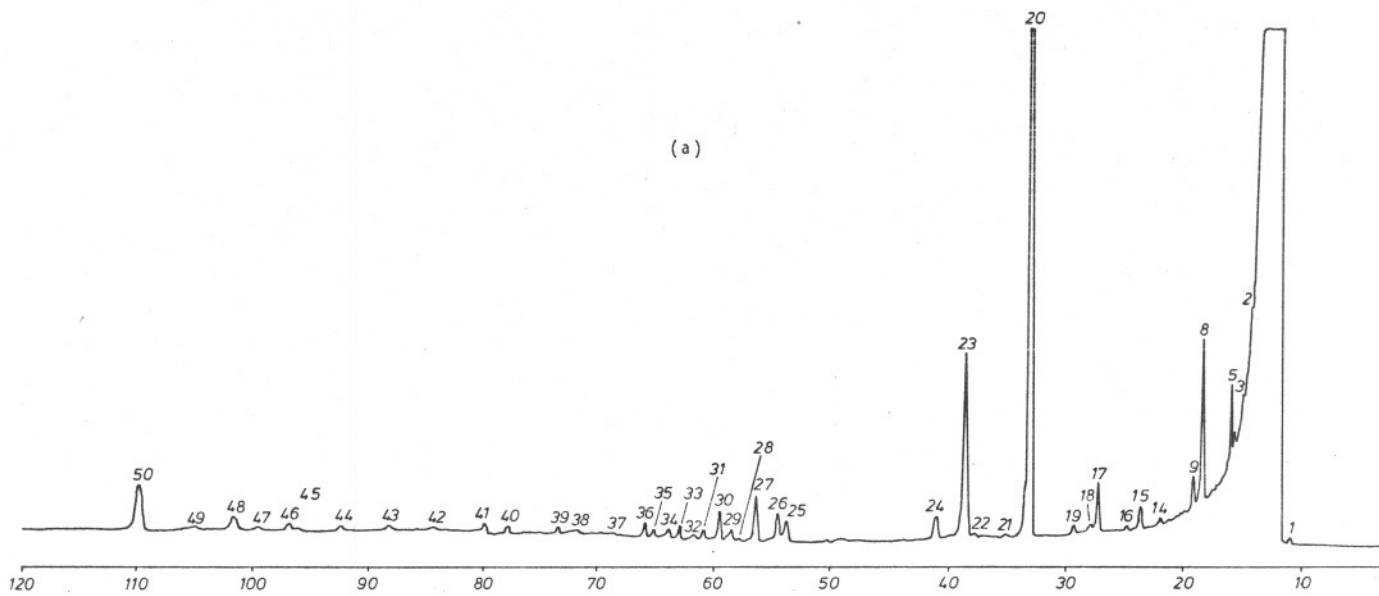
O extrato de resíduo tipo I, caracterizou-se pela presença de maior quantidade de voláteis intermediários e pesados, enquanto que os resíduos tipo III, foi mais abundante em compostos leves. Considerando que pela avaliação sensorial o extrato mais típico de camarão foi considerado o do tipo I, concluímos que a abundância de compostos leves não implica em

Figura 9. Comparação entre a composição de voláteis de resíduos de camarão tipo I e tipo III, analisados nas cromatografia gasosa em coluna capilar com SF99C0880:

(a) voláteis do resíduo tipo I

(b) voláteis do resíduo tipo III

Captura realizada a 70°C por 2 h



TEMPO DE RETENÇÃO

aroma mais acentuado de camarão. A região mais importante parece ser a intermediária, contendo principalmente os compostos 20 e 23.

Sem conhecer a natureza química dos picos é difícil encontrar explicações para as diferenças entre as duas preparações, porém, um fato que poderia ter um papel importante é o maior teor de nitrogênio (provavelmente peptídeos e aminoácidos) do extrato tipo I, o qual poderia fixar ou mesmo reagir com os voláteis leves, diminuindo sua disponibilidade na fase gasosa. Os aminoácidos livres e os carboidratos tem uma extrema importância no odor e sabor dos camarões (17,58,68,71), e como este tipo de resíduo é obtido de maior quantidade de tecido muscular, então é de se supor que os aminoácidos livres do músculo influem na melhoria do odor e sabor do extrato.

#### 4.5.3. Uso de suportes ou fixadores para melhorar a retenção de voláteis durante a liofilização

Ainda que a liofilização seja considerada o método mais recomendável para a preservação do aroma, existe a possibilidade de melhorar o desempenho da retenção dos voláteis, adicionando-se ao líquido a ser liofilizado, certos suportes. Relacionou-se quatro suportes, que não causam interfeirências nas utilizações posteriores do extrato liofilizado. Foi adicionado: óleo de milho, maltodextrina, amido milho e goma arábica.

A Figura 10 apresenta os cromatogramas dos extratos de resíduo tipo I com suportes que causaram maiores mudanças na retenção dos voláteis.

Na Figura 10 no diagrama "b" observa-se que a malto-

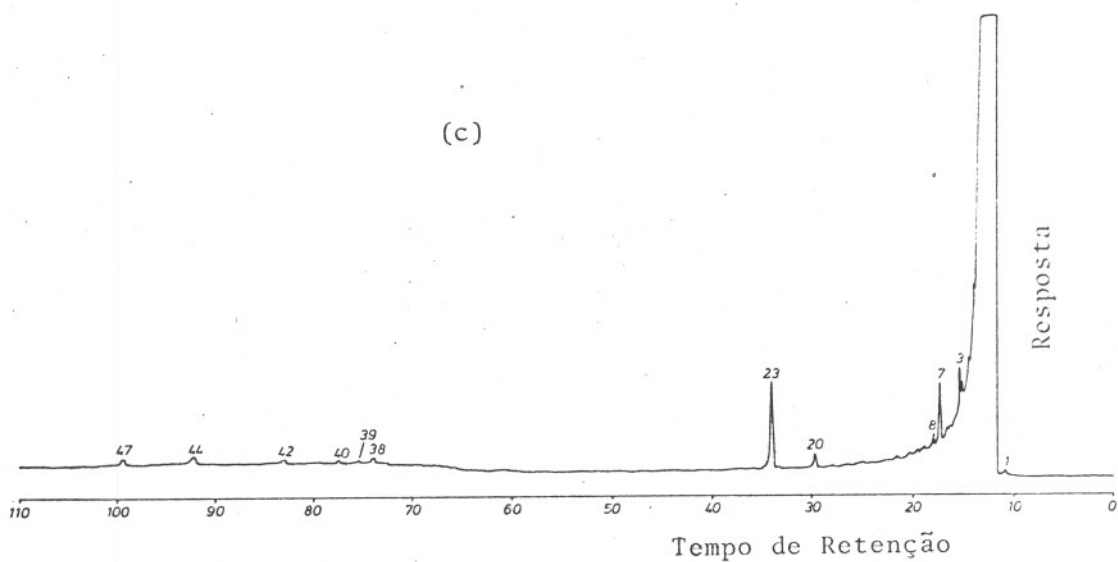
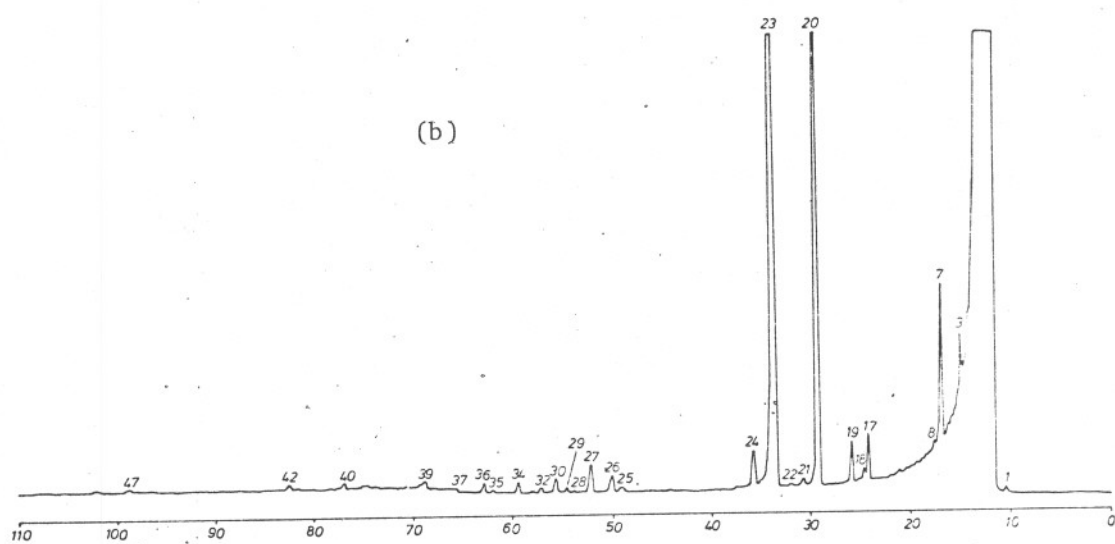
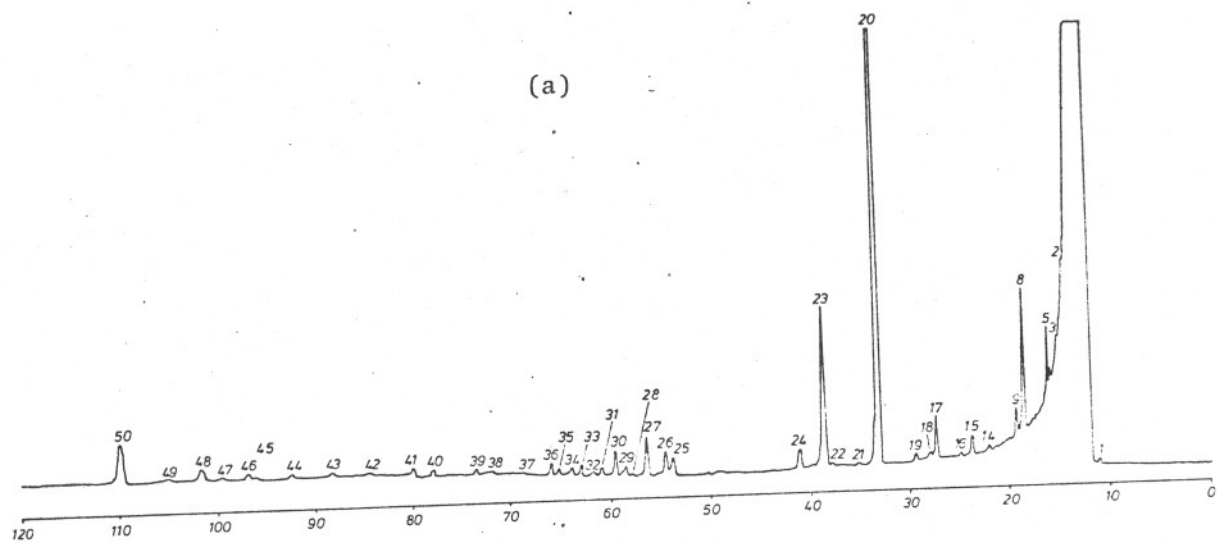
Figura 10. Composição de voláteis dos resíduos de camarão tipo I, analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar com SF96C0880. Diagramas comparativos dos extratos liofilizados com e sem suportes:

(a) voláteis do extrato sem suporte (controle)

(b) voláteis do extrato com maltodextrina

(c) voláteis do extrato com óleo de milho

Captura de voláteis realizada a 70°C por 2 h.



dextrina apresenta uma excelente retenção dos compostos 23 e 24, quando comparado com a amostra controle (diagrama "a"). Sensorialmente esta amostra foi julgada superior à amostra padrão, se bem que as diferenças não foram significativas estatisticamente.

O diagrama "c" da mesma Figura, demonstra que a inclusão de óleo causou a quase total eliminação dos voláteis. Um julgamento apressado concluiria que a retenção foi prejudicada pelo óleo, porém, esta amostra teve a melhor avaliação sensorial em termos de sabor e uma das mais altas em termos de odor. A explicação para esta aparente contradição é que o óleo reteve tão fortemente os voláteis que eles nem sequer volatizaram durante a captura. Provavelmente os voláteis sendo de natureza orgânica, dissolveram-se no óleo e nele permaneceram após a liofilização e durante a captura dos voláteis. Entretanto, quando preparados com água para serem testados sensorialmente, os compostos aromáticos ficam dissolvidos no meio, e são perfeitamente percebidos pelos provadores.

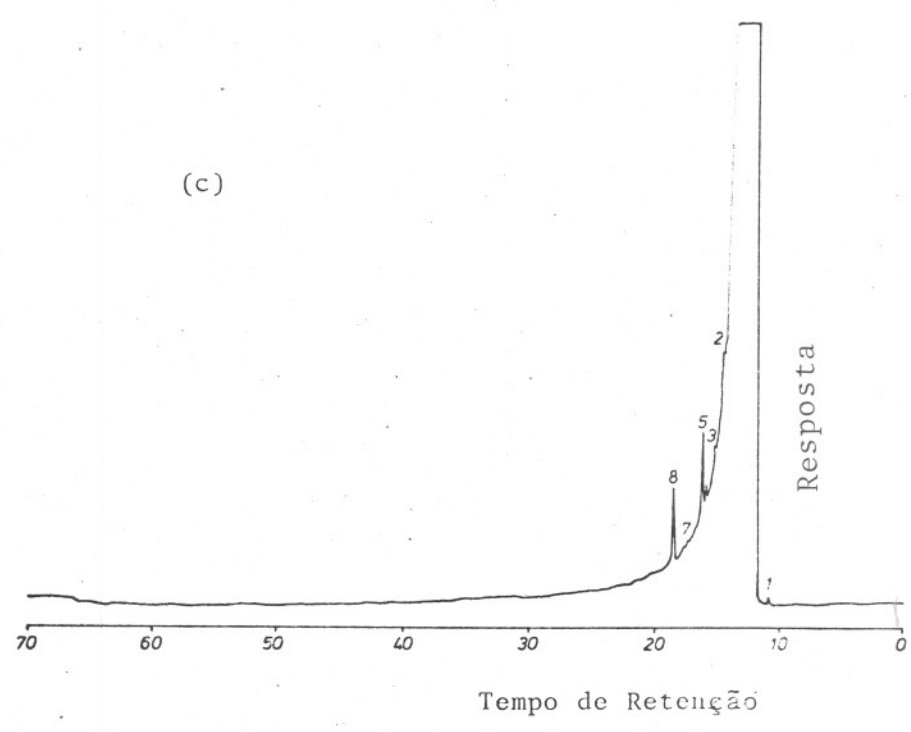
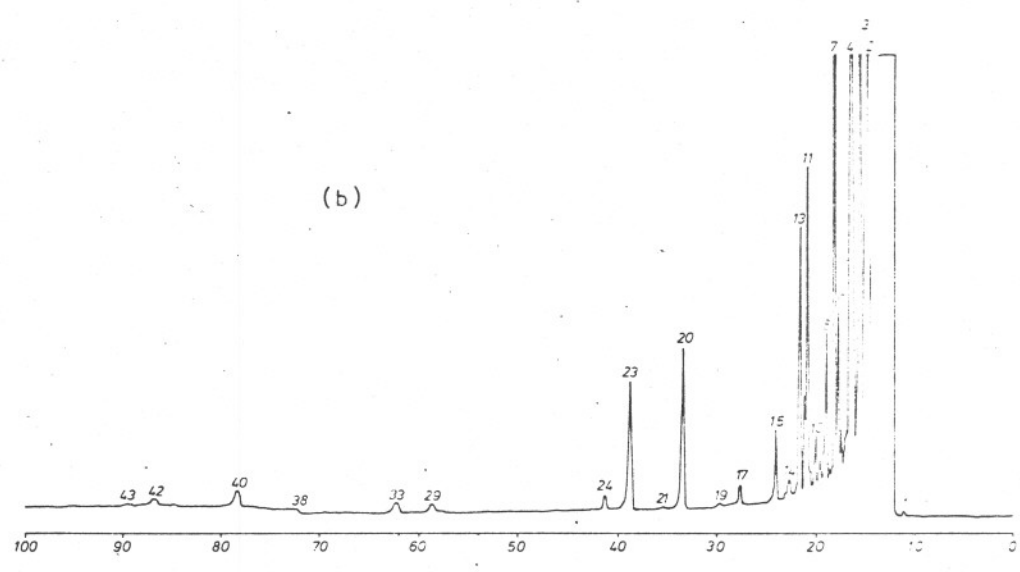
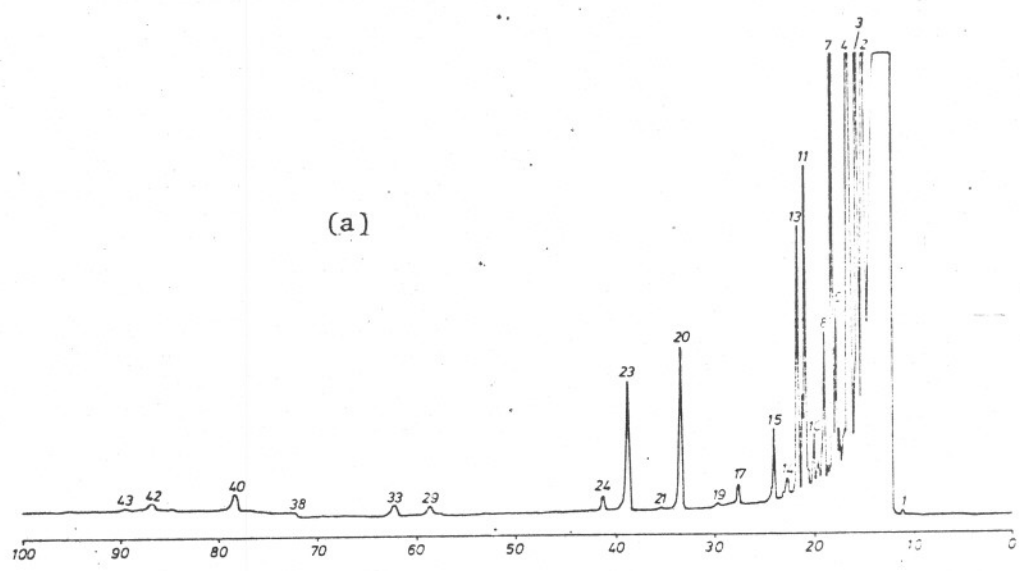
As amostras liofilizadas na presença de amido e goma arábica, não apresentaram nenhuma vantagem com respeito à amostra sem suporte. Sensorialmente estas amostras tiveram as avaliações mais baixas do conjunto.

A Figura 11 apresenta os resultados do efeito da maltodextrina e do óleo na preparação tipo III (quase só casca). No diagrama "b" nota-se nitidamente o efeito benéfico da maltodextrina na retenção dos voláteis. A região dos compostos leves que são típicos dos resíduos apresenta-se mais complexa que no controle (diagrama "a"), porém os compostos nº 20, 23 e 24

Figura 11. Composição de voláteis dos resíduos de camarão tipo III, analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar com SF96CO880. Diagramas comparativos com e sem suporte:

- (a) voláteis do extrato sem suporte (controle)
  - (b) voláteis do extrato com maltodextrina
  - (c) voláteis do extrato com óleo de milho
- Captura de voláteis realizada a 70°C por 2 h.





apresentam-se próximos do controle. Isto significa que, pelo menos os compostos leves são retidos muito eficientemente pela maltodextrina.

O diagrama "c" desta Figura, demonstra outra vez o efeito retentor do óleo, não permitindo a volatilização nem mesmo a 70°C durante a captura dos voláteis.

As amostras dos extratos liofilizados na presença de amido e goma arábica não apresentaram diferenças importantes com respeito ao padrão sem suporte. Por este motivo foram excluídos dos ensaios posteriores.

A Figura 12, apresenta os resultados de um experimento planejado para comprovar o poder de retenção do óleo durante o teste de captura dos voláteis. O extrato utilizado foi o do resíduo tipo III liofilizado com maltodextrina.

O diagrama "a", corresponde a compostos voláteis da preparação dos resíduos tipo III com maltodextrina.

Como demonstra o diagrama "b", o óleo vegetal aprisionou quase que totalmente os voláteis aparecendo apenas os picos 3, 7, 12, 15, 20 e outros sem muita relevância. Os picos 3 e 7 são correspondentes ao solvente de injeção (eter etílico).

#### 4.5.4. Mudanças na composição de voláteis durante a estocagem

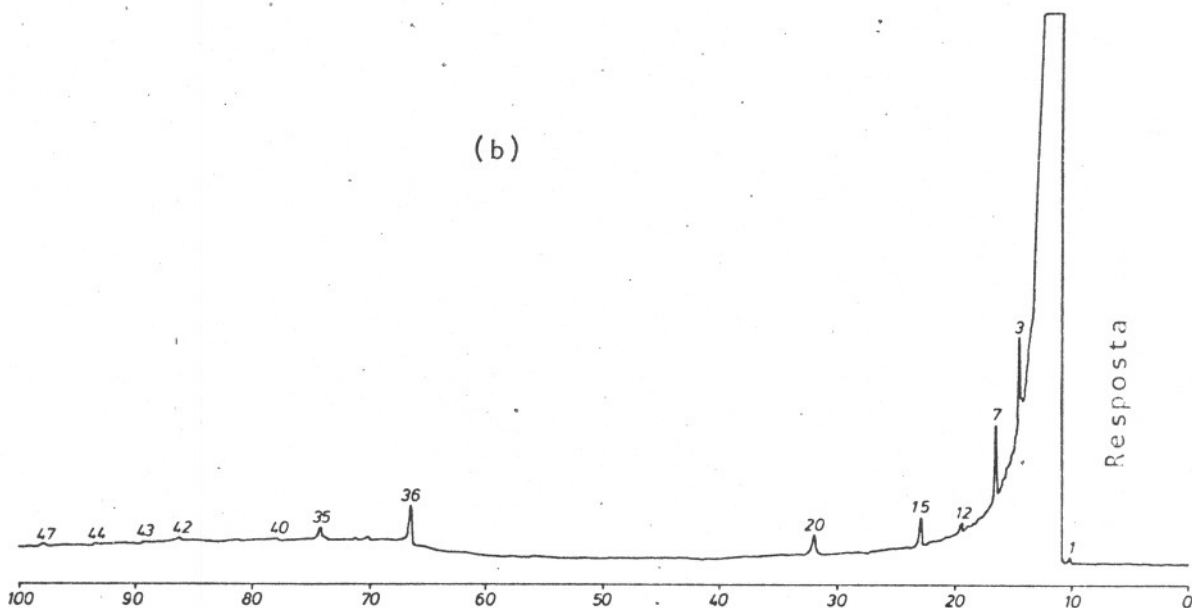
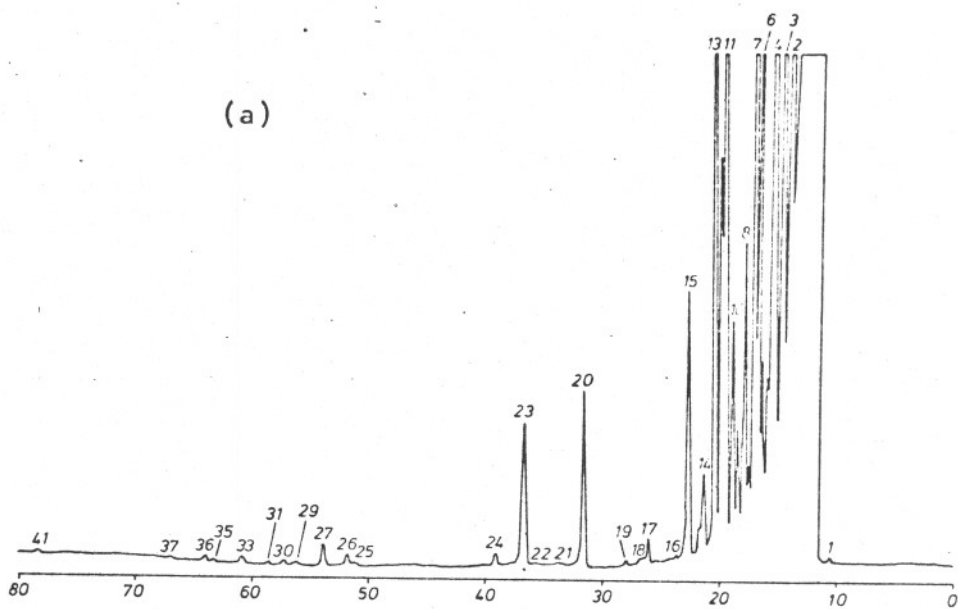
A Figura 13, apresenta as análises de voláteis do extrato tipo III, processado sem suporte, da amostra recém-liofilizada e após 3 meses de estocagem.

Observou-se que mesmo conservados em frascos com tam-

Figura 12. Composição de voláteis dos resíduos de camarão tipo III, analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar com SF96CO880, mostrando a influência da adição de óleo de milho na amostra previamente liofilizada, para avaliar o efeito da retenção durante o desenvolvimento do teste de captura dos voláteis:

- (a) extrato previamente liofilizado com maltodextrina
- (b) extrato previamente liofilizado com maltodextrina adicionado de óleo

Captura realizada a 70°C por 2 h.



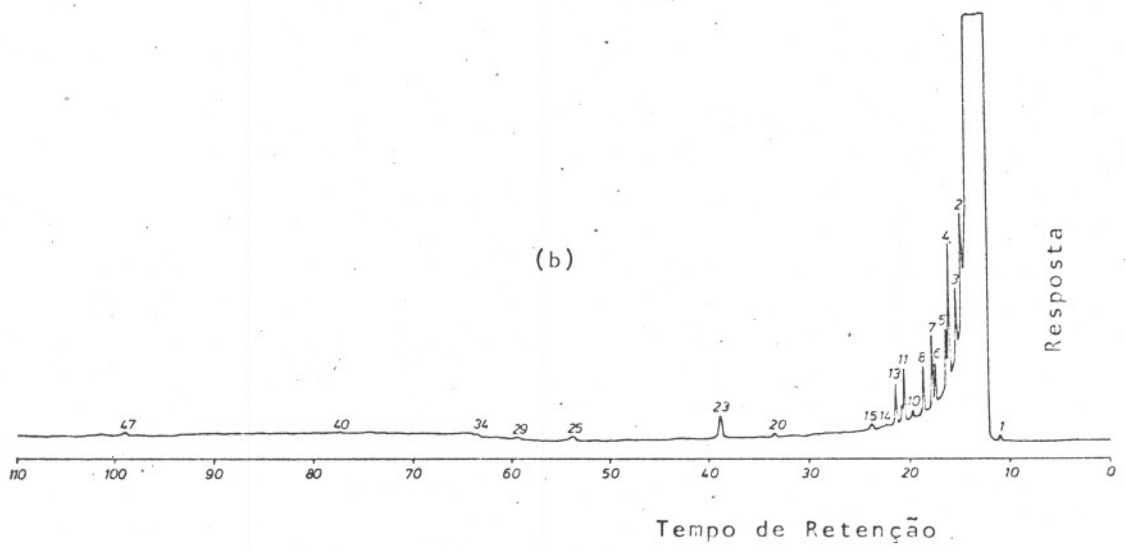
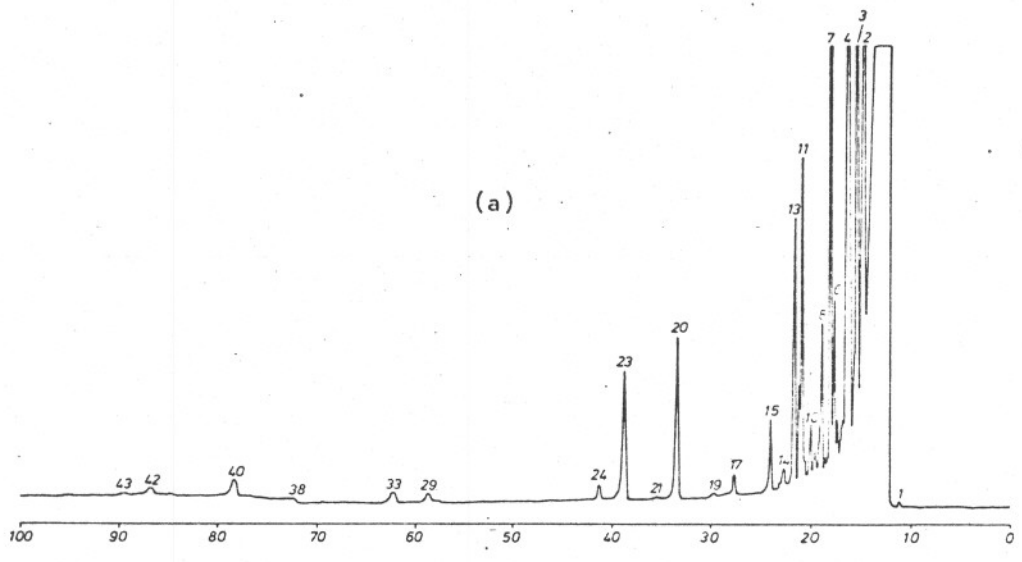
Tempo de Retençã

Figura 13. Composição de voláteis dos resíduos de camarão tipo III, analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar com SF96C0880, mostrando a influência da estocagem na perda de voláteis:

(a) voláteis do extrato recém liofilizado

(b) voláteis do extrato estocado durante 3 meses

Captura realizada a 70°C por 2 h.



pas herméticas, e protegidos da luz, o teor dos voláteis diminui drasticamente. Provavelmente a perda de voláteis não se deve à difusão dos mesmos para o exterior, mas sim à oxidação, polimerização e outras. Tais modificações são catalizadas pela grande superfície do material sólido e pela presença destes voláteis em estado gasoso que favorece o contato entre os componentes do sistema.

Com exceção do óleo e da maldextrina que apresentaram um notável efeito preservador, os outros suportes não contribuíram para preservar a composição inicial de voláteis. Tal fato pode ser comprovado na Figura 14 e 15 onde são mostrados os cromatogramas dos extratos tipo I e III com adição de amido de milho e com goma arábica, analisados após 3 meses de estocagem. Estes suportes não apresentaram nenhum efeito preservador durante a estocagem, pelo contrário, quando comparados com o padrão sem suporte apresentam um número menor de compostos.

#### 4.5.5. Voláteis do éter etílico purificado e do óleo de milho

A Figura 16 apresenta os cromatogramas que podem ser considerados como branco, já que correspondem ao solvente de injeção (éter etílico) e ao óleo impregnado no teste adicional de retenção. No diagrama do éter etílico aparecem os picos 1, 3 e 7 indicando que eles devem ser eliminados dos cromatogramas, pois correspondem a impurezas.

Na determinação dos voláteis do óleo não foram notadas impurezas de importância.

Figura 14. Composição de voláteis dos resíduos de camarão tipo I, analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar com SF96CO880, mostrando a influência do tempo de estocagem nos extratos com e sem adição de suporte:

- (a) extrato sem suporte após 3 meses de estocagem
- (b) extrato com amido de milho, após 3 meses de es-



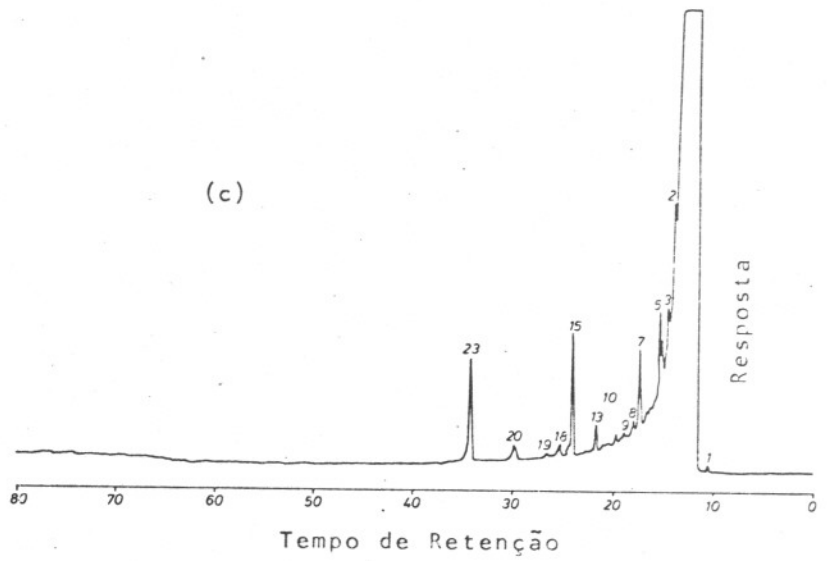
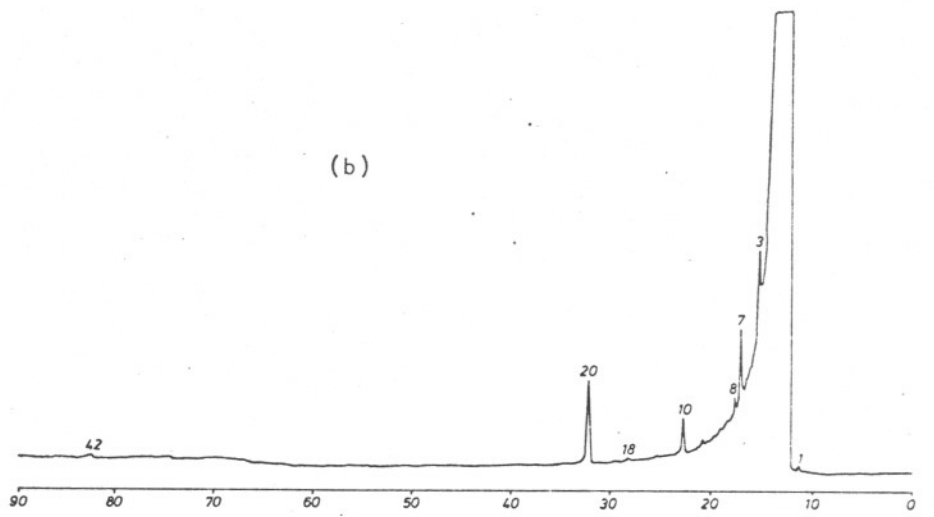
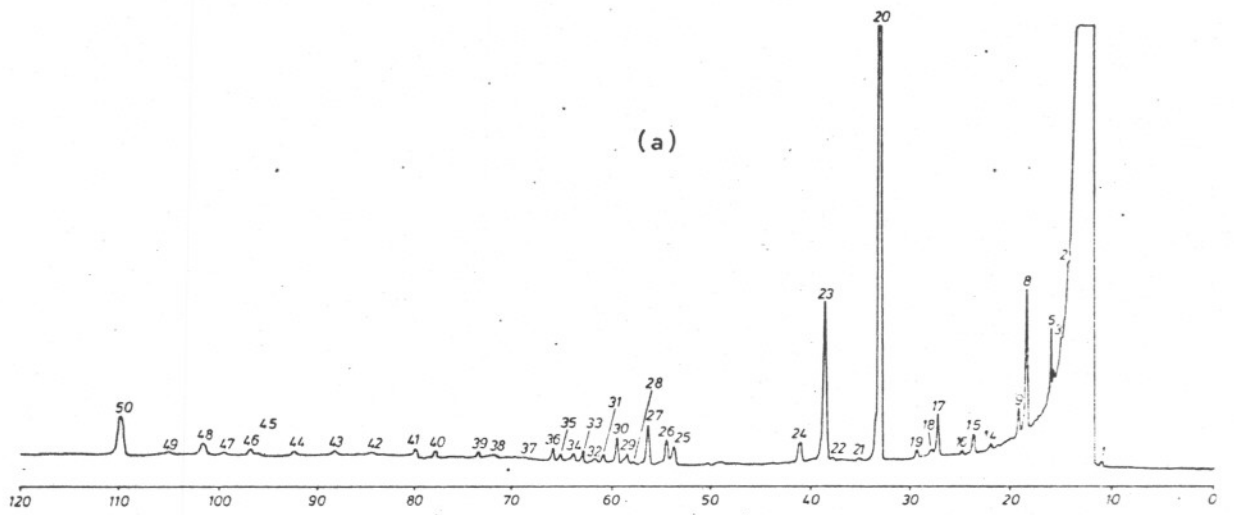
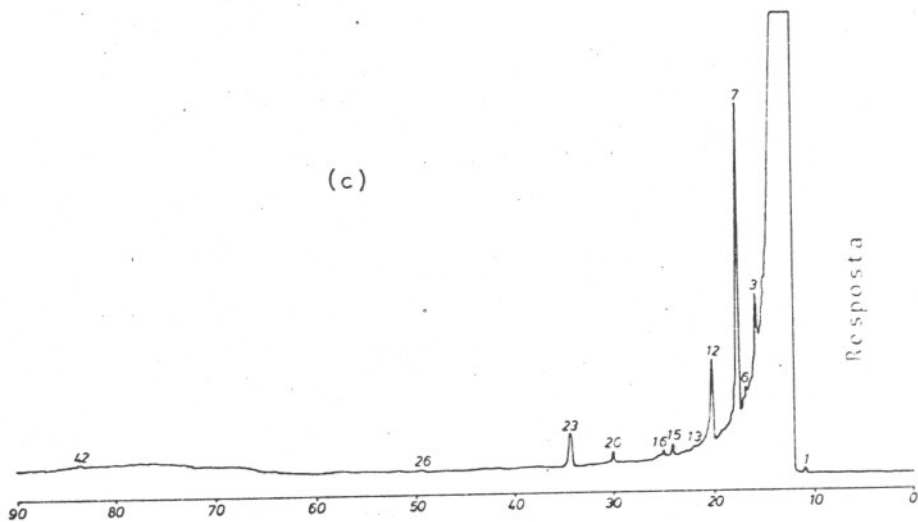
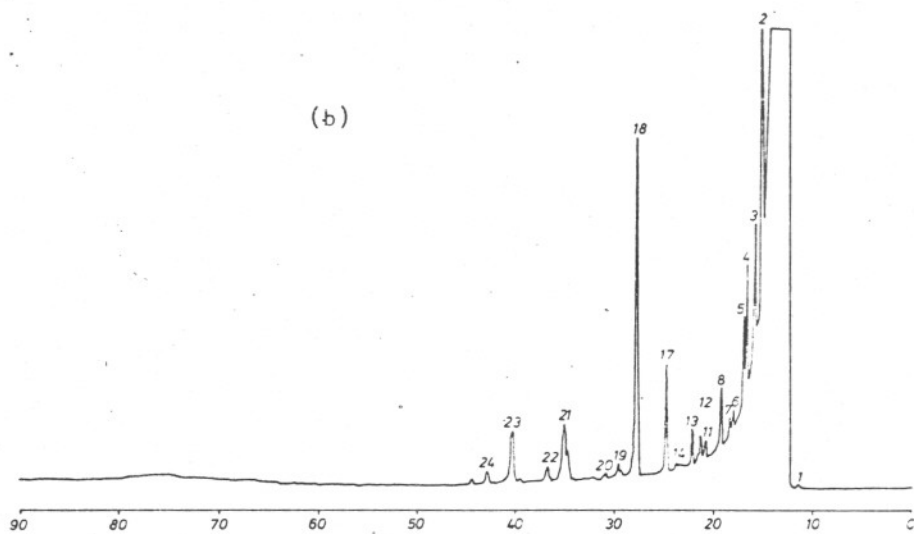
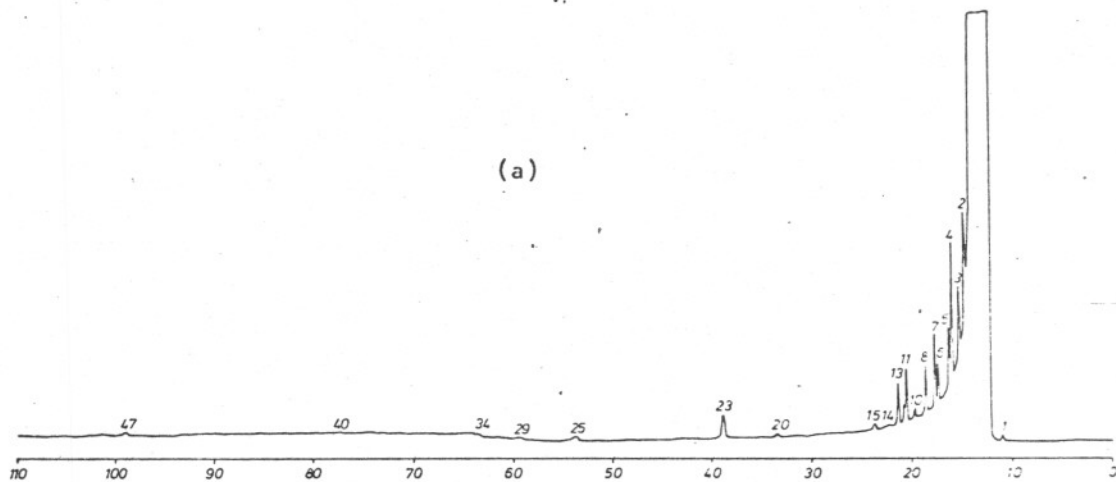


Figura 15. Cromatogramas dos voláteis dos resíduos de camarão tipo III, analisados por cromatografia gasosa em coluna capilar com SF96C0880, mostrando a influência do tempo de estocagem nos extratos com e sem adição de suporte:

- (a) extrato sem suporte após 3 meses de estocagem
- (b) extrato com amido após 3 meses de estocagem
- (c) extrato com goma arábica após 3 meses de estocagem

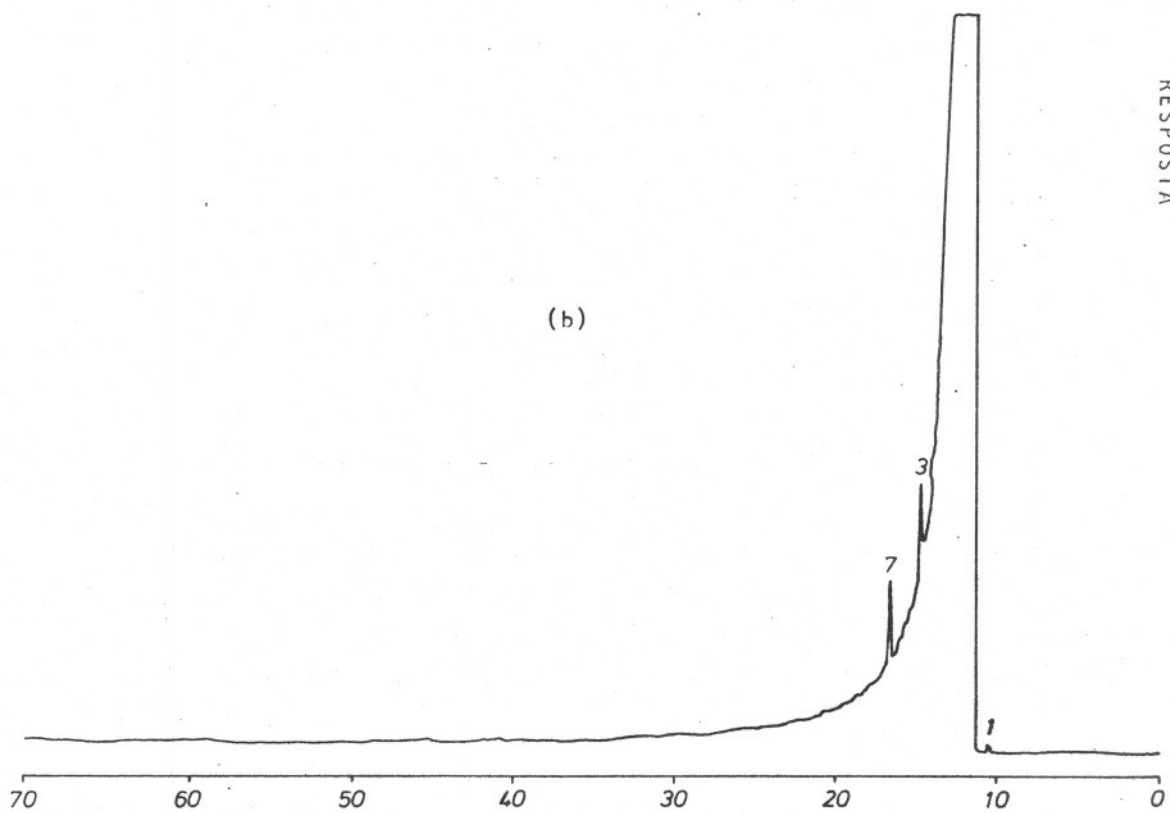
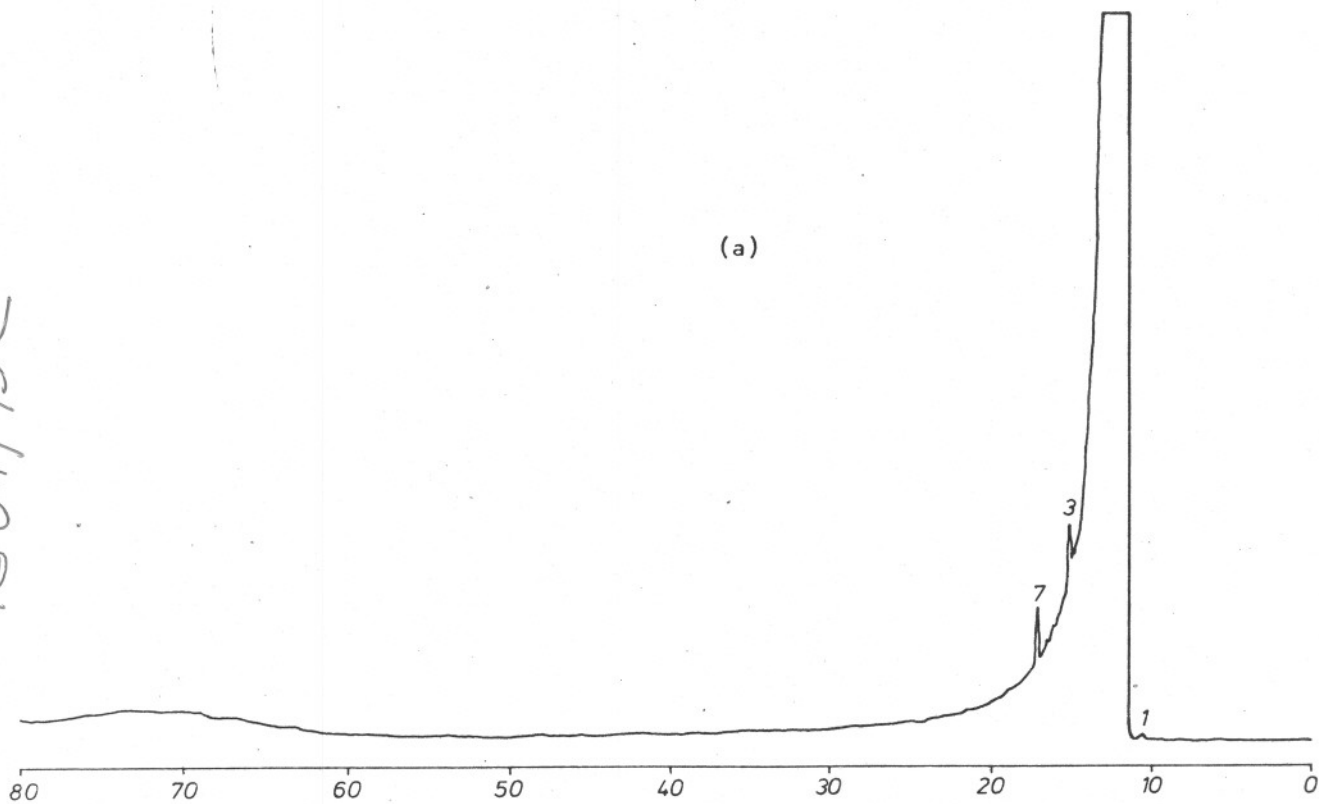


Resposta

Tempo de Retençã

Figura 16. Composição de voláteis próprios do óleo vegetal (a) e do solvente de injeção (b) usado como suporte e como eluente durante o desenvolvimento da pesquisa.

4301/BC



RESPOSTA

TEMPO DE RETENÇÃO

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

4.6. Preparo do extrato final, para estudos de estocagem e formulações específicas

As condições desta preparação foram escolhidas após avaliar os testes sensoriais e químicos de todas as preparações parciais .

Quadro nº 15: Dados da Extração e Preparo do Extrato Liofilizado

a) Matéria-prima	
Peso inicial dos resíduos de camarão	30,0 Kg
Peso do caldo obtido após cocção e prensagem dos resíduos	22,0 Kg
Porcentagem de sólidos totais	2,63 %
Sólidos totais para serem processados	0,58 Kg
b) Extrato para liofilização	
Óleo de milho adicionado (49% dos sólidos totais)	0,28 Kg
Lecitina (2% dos sólidos totais)	0,012 Kg
Maltodextrina adicionada (49% dos sólidos totais)	0,28 Kg
Sólidos totais da mistura de caldo e materiais adicionados	1,16 Kg
Material liofilizado recuperado das bandejas	1,10 Kg
Rendimento da operação completa (emulsificação congelamento, liofilização)	94,6%

O material resultante (1,10Kg) tem cor rosa-acastanha da, flue livremente e pode reduzir-se a pó por simples pressão. A sua composição química está apresentada no Quadro abaixo.

Quadro nº 16: Composição Química do Extrato de Camarão Empregado nas Fórmulas Alimentares

Umidade (%)	2,4
Proteína bruta (%) (Nx6,25)	40,1
Lipídeos totais (%)	25,8
Cinzas (%)	4,4
Carboidratos totais (%) (diferença)	27,3

#### 4.7. Formulação de Produtos Empregando o Extrato Aromatizante final

##### 4.7.1. Aplicação na forma de "consomê"

Quadro nº 17: Valores Médios dos Parâmetros Odor e Sabor para Extrato Liofilizado de Resíduos de Camarão, Quando Empregado em "consomê"

	Odor	Sabor
Fórmula "A"	6,66	6,95
Fórmula "B"	7,36	7,46
Fórmula "C"	7,25	7,57

"A" - Fórmula de "consomê" com 1% extrato liofilizado de camarão

"B" - Fórmula de "consomê" com 1,5% extrato liofilizado de Camarão

"C" - Fórmula de "consomê" com 2% extrato liofilizado de Camarão

Após a análise de variancia e aplicação do teste de média de Student os resultados mostraram para odor que:

A e B diferem a nível de 1% de significância

A e C diferem a nível de 1% de significância

B e C não diferem

E quanto ao sabor os resultados foram:

A e B diferem a 1% de significância

A e C diferem a 1% de significância

B e C não diferem

O preparo do extrato liofilizado na forma de "consomê" é justificado, não tanto pela sua viabilidade como produto comercial, mas como uma maneira de testar o extrato num produto simples, livre de ingredientes que poderiam mascarar ou modificar o sabor de camarão.

No Quadro nº 17, observa-se que trabalhando com concentrações de extrato entre 1% e 2%, apresentam diferenças a nível de 1% de significância nos julgamentos de odor e sabor.

O "consomê" com concentração de 1% de extrato difere daquele com concentrações de 1,5% e 2%. Entretanto estas duas últimas concentrações não diferem entre si. Isto é, os provadores não foram capazes de distinguir a incorporação de extra-



to acima de 1,5%.

Considerando os valores médios da avaliação do odor , o "consomê" com concentração de 1,5% de extrato foi considerado o mais característico de camarão, entretanto com relação ao sabor, a média maior ficou para o "consomê" com 2%.

De um modo geral pode-se estabelecer que uma fórmula comercial de "consomê" deveria conter como mínimo 1,5% de extrato de camarão para cada 100 mL de líquido a servir.

#### 4.7.2. Avaliação em sopas cremes

O Quadro nº 18 mostra as avaliações obtidas quanto ao odor e sabor, na fórmula de sopa creme.

Quadro nº 18: Resultados Médios dos Parâmetros Odor e Sabor para Extrato Liofilizado de resíduo de camarão e do Extrato Flavorizante Comercial Aplicados em Sopas Cremes

Fórmula da Sopa Creme	Odor	Sabor
A	6,16	6,76
B	7,18	7,03
C	6,53	6,92
D	6,05	6,91

A - Fórmula com 0,75% extrato liofilizado camarão

B - Fórmula com 1,5% extrato liofilizado camarão

C - Fórmula com 3,0% extrato liofilizado camarão

D - Fórmula com 2% extrato "flavorizante"

As médias do odor em ordem decrescentes são:

$B > C > A > D$

As médias do sabor em ordem decrescente são:

$B > C > D > A$

Pela análise de variancia dos dados obtidos na avaliação sensorial concluiu-se que não existe diferença significativa entre as amostras quanto ao odor e quanto ao sabor.

É interessante salientar que nas sopas cremes, os ingredientes próprios delas (leite em pó, amido) tem tendências a reter os aromas, por isto aumentou-se o nível de extrato liofilizado para 3%.

Foi percebido também, que o uso de leite homogenizado e esterilizado, dito longa vida, absorvia fortemente os aromas motivo pelo qual nas fórmulas do Quadro nº 5, foram preparadas com leite em pó integral.

Nenhuma das fórmulas apresenta diferenças significativas a 1% e 5%, em relação ao odor e sabor.

Entretanto, algumas conclusões pode-se tirar dos valores médios. A maior média tanto em relação ao odor como em sabor foi a fórmula que continha 1,5% de extrato liofilizado de camarão. Isto significa que mesmo dobrando a concentração os provadores não conseguiram detectar as diferenças e desta maneira em uma possível fórmula comercial de sopa creme, bastaria 1,5% do extrato liofilizado para cada 100 mL de líquido a servir, como foi concluído também para o "consomê".

Um comentário à parte merece ser feito em relação à comparação entre as amostras comerciais e os nossos preparados. Apesar de que não houve diferenças significativas, a amostra

comercial teve a menor média quanto ao odor, que foi descrito por alguns provadores como odor de peixe ou de produto marinho, porém não exatamente de camarão. E quanto ao sabor, a amostra comercial ficou próxima das amostras com 1,5% e 3,0% de nosso extrato.

#### 4.7.3. Influência do sal na avaliação sensorial

O Quadro nº 19 mostra a influência do teor de sal no "consomê" preparado com 1,5% de extrato liofilizado de camarão.

Quadro nº 19: Resultados Médios dos Parâmetros Odor e Sabor em "Consomê" de Camarão com Quantidade Variável de Sal

Fórmula	Odor	Sabor
A	7,12	7,72
B	7,22	6,92

A = Fórmula com 1% de sal

B = Fórmula com 2% de sal

Pela análise de variância dos dados obtidos na avaliação sensorial do "consomê" com dois níveis de sal, chegou-se a conclusão que para o odor não há diferença significativa entre as fórmulas, o mesmo acontecendo para o sabor.

Considerando apenas os valores médios, concluiu-se que o teor de sal testado nas porcentagens usuais (1% e 2%) não exerce influência no odor, porém influencia o sabor. Ao contrário do que geralmente é aceito para carnes, o sal a 2% não

favorece o sabor característico do camarão. Provavelmente o sabor adocicado típico do crustáceo fica mascarado. Sabe-se que os extratos musculares de camarão contêm um teor elevado de glicina livre, responsável pelo sabor doce deste crustáceo (17, 71). Provavelmente nas carnes de peixes marinhos ou animais terrestres um teor de sal de 2% seja necessário para realçar o sabor.

#### 4.7.4. Influência da acidez na avaliação sensorial do extrato

O Quadro nº 20, apresenta a influência do ácido cítrico no "consomê", utilizando-se 1,5% de extrato liofilizado de camarão.

Quadro nº 30: Resultados Médios dos Parâmetros Odor e Sabor do Extrato Liofilizado de Camarão em "consomê" com Diferentes Porcentagens de Ácido Cítrico

Fórmula	Odor	Sabor
A	6,95	7,10
B	6,98	6,74
C	6,85	7,07

A = Fórmula com 0,00% de ácido cítrico

B = Fórmula com 0,05% de ácido cítrico

C = Fórmula com 0,1% de ácido cítrico

Segundo a análise de variancia realizada com os dados da avaliação sensorial do "consomê" com diferentes porcentagens de ácido cítrico concluiu-se que em relação ao odor e ao

sabor não há diferença significativa entre as diferentes concentrações de ácido cítrico.

Tem sido relatado em repetidas oportunidades que o uso de suco de limão nos produtos marinhos, produz um efeito benéfico no aroma e sabor. Tal efeito estaria ligado ao deslocamento dos compostos de caráter ácido (fenóis, ácidos carbonílicos, cetoácidos, etc) do aroma e a fixação dos compostos básicos (trimetilamina, amônia, dimetilamina). Já que as aminas estão relacionadas com os fenômenos deteriorativos do pescado (81), o suco de limão (ácido cítrico) permite fixar ou tornar "menos volátil" alguns compostos do odor desagradável.

Por estas causas, testamos o efeito do ácido cítrico no aroma, já que ele poderia ser incorporado nas fórmulas de sopas desidratadas que eventualmente seriam preparadas a nível comercial.

O ácido cítrico não teve nenhum efeito nas características organolépticas do "consomê". Mesmo considerando os valores médios, não é adequado tirar conclusões, já que todas elas tem valores próximos.

A constatação deste fato é interessante e poderia ter alguma utilidade na etapa do processamento, já que a presença de ácido cítrico abaixaria o pH dos caldos reduzindo os riscos de desenvolvimento microbiano durante a manipulação do extrato.

#### 4.7.5. Avaliação em biscoito tipo coquetel

No Quadro nº 21, apresenta-se a avaliação sensorial do extrato liofilizado de camarão aplicado numa fórmula de biscoito tipo coquetel e do extrato "flavorizante" comercial aplica-

do no mesmo tipo de biscoito.

Quadro nº 21: Resultados Médios dos Parâmetros Odor e Sabor dos Biscoitos Aromatizados com Extrato de Camarão e com Extrato "Flavorizante" Comercial

Fórmula	Odor	Sabor
A	5,98	6,85
B	5,26	6,58

A = Fórmula com extrato liofilizado de camarão

B = Fórmula extrato "flavorizante" comercial

A análise de variancia dos dados obtidos na avaliação sensorial dos dois tipos de extratos no biscoito tipo coquetel mostrou que em relação ao odor e ao sabor não há diferença significativa entre as amostras.

Considerando apenas as médias pode-se verificar que tanto em odor como em sabor, a amostra que obteve maior valor foi aquela aromatizada com o extrato liofilizado de camarão.

A maioria dos provadores constataram que esta amostra mesmo não apresentando no momento da prova um sabor intenso, após alguns instantes tornava-se perceptível na boca, o sabor típico deste crustáceo. O sabor da amostra com o produto comercial ao contrário, foi descrito desde o início como fraco e não característico.

Constatou-se também que a inclusão dos extratos de camarão na massa crua do biscoito, leva a uma perda importante do aroma. Esse fato ocorre provavelmente pela perda dos volá-

teis durante a cocção em forno ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ), por reações dos compostos do aroma com os ingredientes catalisados pela temperatura, ou simplesmente por um fenômeno de absorção na massa, já que na massa ainda crua já era perceptível uma notável diminuição do aroma.

Por estas causas, decidiu-se adicionar a metade dos extratos na massa e a outra metade na parte externa, junto com o sal no produto já assado.

## 5. CONCLUSÕES

1. Os resíduos da industrialização do camarão, preservados em condições sanitárias adequadas, permitem a obtenção de um extrato aromatizante com características típicas de camarão.
2. Demonstrou-se que o tipo de resíduo influi na intensidade do sabor e aroma sendo recomendáveis os resíduos que contenham alguma porção muscular e não apenas carapaças.
3. Tanto em relação ao aroma como em rendimento de extração, o método de cocção em panela de pressão deu melhores resultados que o método de cocção em panela aberta ou em vapor direto.
4. A adição de óleo vegetal e maltodextrina, como suportes, melhoraram a retenção de voláteis durante a liofilização. Entretanto, o amido e a goma arábica não apresentaram efeitos benéficos.
5. A cromatografia gás líquido em coluna capilar, dos compostos voláteis obtidos no sistema de captação, permitiu avaliar as vantagens e desvantagens dos processos, apresentando uma boa concordância com os resultados da avaliação sensorial.
6. A estocagem durante 3 meses do extrato liofilizado de camarão sem suportes causou uma importante diminui-



ção do número e da quantidade dos compostos voláteis. Tais perdas foram minimizados pela adição de maltodextrina ou óleo vegetal na liofilização.

7. A comparação sensorial entre o extrato liofilizado de camarão e um flavorizante comercial de camarão, revelou que, em termos de odor e sabor, o primeiro obteve melhores médias, porém, estatisticamente as diferenças não foram significativas.

## 6. SUGESTÕES PARA ESTUDO POSTERIOR

- A torta resultante da obtenção do extrato de resíduo de camarão, poderia ser aproveitada para a obtenção de quitina, ou ainda em último caso, em rações para consumo animal.
- Para um estudo mais detalhado dos voláteis do extrato de camarão, seria necessário fazer a cromatografia gasosa juntamente com a espectrometria de massa para a identificação de alguns dos componentes mais típicos. Além disto, deveria ser feita a avaliação sensorial, através do "sniffing".
- Do ponto de vista econômico seria conveniente fazer um levantamento mais realista das quantidades de resíduos atualmente disponíveis, de sua condição sanitária e do custo aproximado do extrato preparado pelo processo de liofilização.

1. ACKMAN, R.G.; ODENSE, P.H.- Reinterpretation of isopropyl-alcohol retention in fish protein concentrate. J. Fish. Res. Board Can. 25(4): 805-806, 1968.
2. A.O.A.C. - Official methods of analysis. 13. ed. Washington, D.C. Association of Official Analytical Chemists, 1980.
3. BARTHOLOMAI, G.B.; BRENNAN, J.G.; JOWIT, R. - Mechanism of volatile retention in freeze - dried food liquids. Lebensm. - Wiss. u. - Technol. 8(4):25-28, 1975.
4. \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. - Influence of cellulose and starch on the retention of volatiles during freeze-drying of a liquid extract of mushroom. Lebensm. Wiss. u. - Technol. 8(4):174-176, 1975.
5. BATZER, O.F.; SANTORO, A.T.; LANDMAN, W.A. - Identification of some beef flavor precursors. J. Agric. Fd. Chem. 10(2):94-98, 1962.
6. \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; TAN, M.C.; SCHWEIGERT, B.S. - Meat flavor chemistry - precursors of beef flavor. J. Agric. Fd. Chem. 8(6):498-501, 1960.
7. BLAKE, A.; DPHIL, M.A. - Many possibilities for meat and savoury flavours. Fd. manufacture 50(1):35-38, 1975.

8. BLIGH, E.G.; DYER, W.J. - A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol. 37(8):911-917, 1959.
9. BOLETIM ANUAL DO CEAGESP. Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, 1978.
10. BOLETIM ANUAL DO CEAGESP. Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo 1979. 245 p.
11. BOLETIM ANUAL DO CEAGESP. Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, 1980. 253 p.
12. BROOKS, F.P. - Preliminary study on the antirachitic properties of shrimp oil. J. Am. Chem. Soc. 52:4940-4943, 1930.
13. CHACON, C.L.R. - Preparação de um extrato proteico com sabor e aroma de camarão. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, 1978. 78p. Tese (Mestr.) Univ. Est. Campinas.
14. CHAWAN, C.B.; GERRY, R.W. - Shrimp waste as a pigment source in broiler diets. Poult. Sci. 53(2):671-676, 1974.
15. CHIRIFE, J.; KAREL, M. - Volatile retention during freeze drying of aqueous suspensions of cellulose and starch. J. Agr. Fd. Chem. 21(6):936-939, 1973.
16. \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; FLINK, J. - Studies on mechanisms of retention of volatile in freeze dried food models: the system PVP - n - Propanol. J. Fd. Sci. 38(4):671-673, 1973.

17. COBB III, B.F. VANDERZANT, C.; HYDER, K. - Effect of ice storage upon the free amino acid contents of tails of white shrimp. J. Agr. Fd. Chem. 22(6):1052-1055, 1974.
18. DUBOIS, P. - Les constituants des aromes des aliments. Ann. Nutr. Alim. 30:341, 1976.
19. EDMUNDS, W.J.; LILLARD, D.A. - Sensory comparison of aroma precursors in marine and terrestrial animals. J. Fd. Sci. 42(3):843-844, 1977.
20. ENZLER, L.; SMITH, V.; LIN, J.; OLCOTT, H.S. - The lipids of monolake, California, brine shrimp (Artemia salina). J. Agr. Fd. Chem. 22(2):330-331, 1974.
21. FLATH, R.A., FORREY, R.R. - Volatile components of Papaya (Carica papaya, L., Solo Variety). J. Agric. Fd. Chem. 25(1):103-109, 1977.
22. FLICK, G.J.; LOVELL, R.T. - Post-mortem biochemical changes in the muscle of Gulf Shrimp, Penaeus aztecus. J. Fd. Sci. 37(3):609-611, 1972.
23. FLINK, J. - The retention of volatile components during freeze-drying: a structurally based mechanism. In: GOLD BLITH, S.A.; REY, L.; ROTHMAYR, W.W., eds. - Freeze drying and advanced food technology. London, Academic Press, 1975. Cap. 22, p.351-372. (Food science and technology. A series of monographs).

24. FLINK, J.; KAREL, M. - Effects of process variable on retention of volatiles in freeze-drying. J. Fd. Sci., 35(3): 444-447, 1970.
25. \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. - Mechanism of retention of organic volatiles in freeze-dried systems. J. Fd. Tech. 7(2): 199-211, 1972.
26. \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. - Retention of organic volatiles in freeze-dried solutions of carbohydrates. J. Agric. Fd. Chem., 8(2):295-297, 1970.
27. FORSS, D.A.; DUNSTONE, E.A.; RAMSHAW, E.H.; STARK, W. - The flavor of cucumber. J. Fd. Sci., 27(1):90-93, 1962.
28. \_\_\_\_\_; JACOBSEN, V.M., FAMSHAW, E.H.; STARK, W. - Concentration of volatile compounds from dilute aqueous solutions. J. Agric. Fd. Chem. 15(6):1104-1107, 1967.
29. FRANCO, M.R.B. - Isolamento e cromatografia gasosa dos voláteis de gráviola e mamão. Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, 1980. 110 p. Tese (mestr.) - Univ. Est. Campinas.
30. GALLAGHER, M.; BROWN, W.D. - Composition of San Francisco bay brine shrimp (Artemia Salina). J. Agric. Fd. Chem. 23(4):630-632, 1975.
31. GRACE, J. - The use of degraded proteins in foodstuffs for nutrition, flavour and flavour enhancement. Fd. Technol. in Australia, 26(2):60-67, 1974.

32. GRAY, R.D. U.S. Patent 3.264.116. - Consumer products: flavoring materials; dry flavoring from crustaceans. August 2, 1966. In: GILLIES, M.T. - Seafood processing. New Jersey, Noyes. Data Corporation, 1971. p.170-171. (Food processing review, nº22).
33. HACKMAN, R.H. - Studies on chitin. Australian J. Biol. Sci. 15(6):52-537, 1962.
34. HANSEN, P. - Notas sobre a industrialização do camarão. Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado do Rio de Janeiro. Fundação de Estudos do Mar, 1971. (caderno de pesca nº4).
35. HAYASHI, T.; YAMAGUCHI, K.; KONOSU, S. - Sensory analysis of taste-active components in the extract of boiled snow crab meat. J. Fd. Sci., 46(2):479-483-493, 1981.
36. HICKS, K.B.; HARRIS, D.W.; FEATHER, M.S.; LOEPPKY, R.N. - Production of 4-hidroxy-5-methyl-3(2H)-furanone, a component of beef flavor, from a 1-amino-1-deoxy-D-fructuronic acid. J. Agric. Fd. Chem. 22(4):724-725, 1974.
37. HORNSTEIN, I.; CROWE, P.F., - Meat flavor chemistry - flavor studies in beef and pork . J. Agric. Fd. Chem. 8(6):494-498, 1960.
38. \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. - Gas chromatography of food volatiles - An Improved collection system. Anal. Chem., 34(10):1354-1356, 1962.

39. ISSENBERG, P. - Mass spectrometry of flavor research. Fd. Technol. 23(11):1435-1438, 1969.
40. \_\_\_\_\_; KOBAYASHI, A.; MYSLIWY, T.J. - Combined gas-chromatography mass spectrometry in flavor research. Methods and applications. J. Agric. Fd. Chem. 17(6): 1377-1386, 1969.
41. ITÔ, Y. - On the prevention of the black spot of shrimp. I. Effect of some chemical reagents on the black spot of shrimp. II. The isolation and purification of the enzyme related to the formation of black spot. Bol. Inst. Oceanográfico USP., 16:1-11, 1967.
42. IWAI, M. - Pesca exploratória e estudo biológico sobre camarão na costa centro-sul do Brasil do N/O "Prof. W. Bernard", em 1969 - 1971. Inst. Oceanográfico da USP., 1973. 7lp.
43. \_\_\_\_\_. - Pesquisa e estudo biológico dos camarões de valor comercial. Publicação Especial. Inst. Oceanográfico da USP. (3 parte-1):501-534, 1973.
44. JARQUIM, R.; BRAHAM, J.E.; GONZALES, J.M.; BRESSANI, R., - Evaluación del valor nutritivo de subproductos del camarón en la alimentación de pollos. Turrialba, 22(2):160-167, 1972.
45. JENNINGS, W.G. - Gas chromatography with glass capillary columns. New York, Academic Press, 1978.



46. JENNINGS, W.G.; FILSOOF, M. - Comparison of sample preparation techniques for gas chromatographic analysis. J. Agric. Fd. Chem. 25(3):440-445, 1977.
47. \_\_\_\_\_; WOHLEB, R.H.; LEWIS, M.J. - Isolation of volatile compounds for GLC analysis. Tech. Quart. M.B.A.A. 11(2):104-108, 1974.
48. JONES, N.R. - Kinetics of phosphate-buffered, ribose-amino reactions at 40° and 70% relative humidity: systems related to the "browning" of dehydrated and salt cod - J. Sci. Fd. Agric. 10:615-624, 1959.
49. \_\_\_\_\_. - Meat and fish flavors - significance of ribonucleotides and their metabolite. J. Agric. Fd. Chem. 17(4):712-716, 1969.
50. \_\_\_\_\_; MURRAY, J. - Rapid measures of nucleotides in dephosphorylation in iced fish muscle. Their value as indice of freshness and of inosine 5'-monophosphate concentration. J. Sci. Fd. Agric. 15(10):684-690, 1964.
51. KALEDA, W.W. - Coffee extract stabilization. General Foods Corporation. Fr 1.449, 119 (Cl. A. 23 f), ang 2, 1966 - US Appl. Sep 6, 1964. Food Sci. and Tech. Abstr. 2 4H 435, 1970.
52. KAREL, M. - Influence of frozen state reactions on freeze-dried foods. J. Agric. Fd. Chem. 21(1):16-21, 1973.
53. KING, C.J. - Freeze drying of foods. London, Butterworths, 1971. 86p.

54. KLIMES, I.; LAMPARSHY, D. - Headspace technique utilized for the detection of volatile flavor compounds of the vanilla bean. In: CHARALAMBOUS, G. - Analysis of food and beverage headspace techniques. New York, Academic Press, 1978. p.95.
55. KRZECZKOWSKI, R.A. - Fatty acids in raw and processed Alaska pink shrimp. J. Am. Oil Chem. Soc. 47(11):451-452, 1970.
56. LEA, C.H.; SWOBODA, P.A.T., - Simple vacuum distillation procedure for determination of the volatile carbonyl content of autoxidising edible fats. J. Sci. Fd. Agric. 13(2):148-158, 1962.
57. MABROUK, A.F.; JARBOE, J.K.; O'CONNOR, E.M. - Water-soluble flavor precursor of beef. Extraction and fractionation. J. Agric. Fd. Chem. 17(1):5-9, 1969.
58. MACY, Jr., R.L.; NAUMANN, H.D.; BAILEY, M.E. - Water-soluble flavor and odor precursors of meat. I. Qualitative study of certain amino acids, carbohydrates, non-amino acid nitrogen compounds, and phosphoric acid esters of beef, pork and lamb. J. Fd. Sci. 29(2):136-141, 1964.
59. MAKOWER, B. & SCHULTZ, T.H.- U.S. Patent 2.899.313, August 11, 1959; assigned to the U.S. Secretary of Agriculture. Fixation technology: encapsulation in molten sugar matrix; basic process. In: PINTAURO, N. - Flavor technology. New Jersey, Noyes Data Corporation, 1971. p.173-175.

60. MAY, C.G.-U.S. Patent 3.532.514, October 6, 1970; assigned to Lever Brothers Company. Meat flavor technology: amino acid, carbohydrate and fatty material - low temperature reaction. In: PINTAURO, N. - Flavor technology. New Jersey, Noyes Data Corporation, 1971. p.134-135.
61. MENDES, A.M.; SOARES, M.I.N.P.N. - Tecnologia de aproveitamento de desperdícios de camarão. Anais da Escola Superior de Medicina Veterinária, 17/18:143-154, 1975/1976.
62. MENTING, L.C.; HOOGSTAD, B. - Volatile retention during the drying of aqueous carbohydrate solutions. J. Fd. Sci., 32(1):87-90, 1967.
63. MEYERS, S.P.; SONU, S.C. - Nucleotides and amino acids in shrimp blanching water. Feedstuffs, 46(2):23-33, 1974.
64. MINOR, L.J.; PEARSON, A.M.; DAWSON, L.E.; SCHWEIGERT, B.S. Chicken flavor: the identification of some chemical components and the importance of sulfur compounds in the cooked volatile fraction. J. Fd. Sci. 30(4):686-689, 1965.
65. NICKERSON, G.B.; LIKENS, S.T. - Gass chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. J. Chromatog. 21:1-5, 1966.
66. PATTON, S.; BARNES, T.J.; EVANS, L.E. - N-Deca-2,4-Dienal, its origin from linoleate and flavor significance in fats. J. Am. Oil Chem. Soc. 36(7):280-283, 1959.

67. PEARSON, D. - The chemical analysis of foods. 6. ed. London, J. & A. Churchill, 1970. p.397.
68. PEDRAJA, R. - change of composition of shrimp and other marine animals during processing. Fd. Tech., 24(12):1355 - 1360, 1970.
69. PENISTON, Q.P ; JOHNSON, E.L. - Recovering of chitosan and other by products from shellfish waste and the like. Chem. Abstr. 83:12707n, 1975.
70. PROGNÓSTICO 78/79. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria da Agricultura. Instituto de Economia Agrícola, 1978.
71. RANGASWAMY, J.R.; RAO, S.V.S.; LAHIRY, N.L., - Free amino acid pattern in Indian shrimp (Metapenaeus dobsonii). J. Agr. Fd. Chem. 18(2):298-300, 1970.
72. REAY, G.A.; SHEWAN, J.M. - The spoilage of fish and its preservation by chilling. Adv. Fd. Res. 2:343-398, 1949.
73. REVANSKAR, G.D. - A broth from shrimp waste. Seafood Export J., 10(5):23-24, 1978. Fd. Sci. and Tech. Abstr. 11:2R75, 1979.
74. ROHAN, T.A. - Food flavor volatiles and their precursors. Fd. Tech. 24(11):1217-1220, 1970.
75. RULKENS, W.H., THIJSEN, H.A.C. - Retention of volatiles compounds in freeze drying slabs of maltodextrin. J. Fd. Tech. 7(1):79-93, 1972.

76. RYDER, W.S. Progress and limitations in the identification of flavor components. In: GOULD, R.F. - Flavor chemistry. Washington, D.C. American Chemical Society, 1966. p.70-93.
77. SAITO, A.; REGIER, L.W. - Pigmentation of brooks trout (Salvelinus fontinalis) by feeding dried crustacean waste. J. Fish. Res. Board Canada, 28(4): 509-512, 1971.
78. SCHULTZ, T.H.; TALBURT, W.F.-U.S. Patent 2.929.723, March 22, 1960, assigned to the U.S. Secretary of Agriculture. Fixations technology: encapsulation in molten sugar matrix. In: PINTAURO, N. - Flavor technology. New Jersey, Noyes Data Corporation, 1971. p.175-178.
79. SINGLETON, J.A.; PATTEE, H.G.; - Headspace techniques used in the analysis of volatile components from lipoxygenase catalyzed reductions. In: CHARALAMBOUS, G. - Analysis of food and beverages headspace techniques. New York, Academic Press, 1978. p. 359.
80. SPINELLI, J.; EKLUND, M.; MIYAUCHI, D., - Measurement of hypoxanthine in fish as a method of assessing freshness J. Fd. Sci. 29(6):710-714, 1964.
81. STANSBY, M.E. - Speculations on fishy odors and flavors. Fd. Technol. 16:28-32, 1962.
82. TAKE, T. & OTSUKA, H. - Flavour compounds of various foods. Chomi kagaku, 13(6), 13-16, 1966.

83. TAKE, T. & OTSUKA, H.; YOSHIMURA, Y. - Flavour compounds in various foods. X. Tasty substance of edible crab (Chionoetes opilio). Kaseigaku zashii, 18(4):209-212, 1967.
84. \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; HONDA, R. - The flavor compounds of various food. II. Flavor compounds of prawn and shrimp. Eiyo to Shokuryo, 17(4):268-274, 1965.
85. TARR, H.L.A. - The Maillard reactions in flesh foods. Fd. Technol. 8(4):15-18, 1954.
86. TENUTA Fº, A. - Valor nutricional da proteína da farinha e do isolado proteico de cefalotórax de camarão rosa. São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 1977. Tese (Mestr.) - Universidade de São Paulo.
87. TERANISHI, R.; HORNSTEIN, I.; ISSENBERG, P.; WICK, E.L. - Chemical aspects of flavor. In: \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Flavor research: principles and techniques. New York, Marcel Dekker, 1971. p.-35. (Food science. A series of monographs).
88. THIJSSEN, H.A.C. - Effect of process conditions in freeze drying on retention of volatile components. In: GOLDBLITH, S.A.; REY, L.; ROTHMAYR, W.W. eds. - Freeze-drying and advanced food technology. London, Academic Press, 1975. Cap. 23, p. 373-400.
89. TOMA, R.B.; MEYERS, S.P. - Isolation and chemical evaluation of protein from shrimp cannery effluent. J. Agric. Fd. Chem. 23(4):632-635, 1975.

90. TOMA, R.B.; JAMES, W.H. - Nutritional evaluation of protein from shrimp cannery effluent (shrimp waste protein). J. Agric. Fd. Chem. 23(6):1168-1171, 1975.
91. TONSBEECK, C.H.T.; PLANCKEN, A.J.; WEERDHOF, T.V.D. - Components contributing to beef flavor. Isolation of 4-hydroxy-5-methyl-3(2H)-furanone and its 2,5-dimethyl homolog from beef broth. - J. Agric. Fd. Chem. 16(6):1016-1021, 1968.
92. TRESSL, R.; JENNINGS, W.G. - Production of volatile compounds in the ripening of banana. J. Agric. Fd. Chem. 20(2):189-192, 1972.
93. WASSERMAN, A.E. - Symposium on meat flavor chemical basis for meat flavor: a review. J. Fd. Sci., 44(1):6-11, 1979.
94. \_\_\_\_\_; GRAY, N. - Meat flavor. I. - Fractionation of water-soluble flavor precursors of beef. J. Fd. Sci. 30(5):801-807, 1965.
95. \_\_\_\_\_; SPINELLI, A.M. - Sugar amino acid interaction in the diffusate of water extract of beef and model systems. J. Fd. Sci. 35(3):328-332, 1970.
96. WEURMAN, C. - Isolation and concentration of volatiles in food odor research. J. Agric. Fd. Chem., 17(2):370-384, 1969.
97. WILSON, R.A.; MUSSIAN, C.J.; KATZ, I.; SANDERSON, A., - Isolation and identification of some sulfur chemicals present in pressure - cooked beef. J. Agric. Fd. Chem. 21(5):873-876, 1973.

98. WITHYCOMBE, D.A.; MOOKHERJEE, B.D.; HRUZA, A. - Isolation of trace volatile constituents of hydrolyzed vegetable protein via porous polymer entrainment. In: CHARALAMBOUS, G. - Analysis of food and beverages. New York, Academic Press, 1978. p.81.
99. WONG, N.P.; DAMICO, J.N.; SALWIN, H. - Decomposition and filth in foods. Investigation of volatile compounds in cod fish by gas chromatography and mass spectrometry. J. AOAC. 50(1):8-15, 1967.