

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

**CONGELAMENTO DE FILÉS DE SARDINHA
POR IMERSÃO E AVALIAÇÃO FÍSICA E SENSORIAL
DE SUA QUALIDADE DURANTE A ESTOCAGEM**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Maria de Jesus de Mesquita Carneiro, aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de agosto de 1999.

Campinas, 30 de agosto de 1999



Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
Presidente da Banca

Maria de Jesus de Mesquita Carneiro
(Msc. Engenheira de Alimentos)

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
(Orientador)

Prof. Dr. Marcelo Cristianini
(Co-Orientador)

Dra. Anne Lucie Raoult-Wack
(Co-Orientadora na França)

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

Campinas - São Paulo
Agosto de 1999

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

997166

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	Ex.
TOMBO	BC/38765
PROC.	229199
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/09/99
N.º CPD	

CM-00134351-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

C215c

Carneiro, Maria de Jesus de Mesquita
Congelamento de filés de sardinha por imersão e avaliação física e sensorial de sua qualidade durante a estocagem /
Maria de Jesus de Mesquita Carneiro. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Satoshi Tobinaga
Co-orientador: Marcelo Cristianini
Co-orientador: Anne Lucie Raoult-Wack
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

I. Congelamento de alimentos. 2. Sardinha. 3. Imersões.
4. Marinados. I. Tobinaga, Satoshi. II. Cristianini, Marcelo.
III. Raoult-Wack, Anne Lucie. IV. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. V. Título.

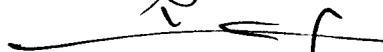
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. SATOSHI TOBINAGA
(Orientador - DEA/FEA/UNICAMP)



Prof. Dra. FLORENCIA MENEGALLI
(Membro - DEA/FEA/UNICAMP)



Prof. Dr. KIL JIN PARK
(Membro - FEAGRI/UNICAMP)

Prof. Dra. MÍRIAM DUPAS HUBINGER
(Membro - DEA/FEA/UNICAMP)



Prof. Dr. THEO KIECKBUSCH
(Membro - FEQ/UNICAMP)



Prof. Dra. FERNANDA E. X. MURR
(Suplente - DEA/FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. VIVALDO SILVEIRA JR.
(Suplente - DEA/FEA/UNICAMP)

*Aos verdadeiros
amigos
dedico este trabalho*

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Drs. Satoshi Tobinaga e Marcelo Cristianinni, pela orientação deste trabalho.

À banca examinadora, pelas correções e sugestões apresentadas.

Ao CNPq e CAPES pela concessão das bolsas de estudos concedidas no Brasil e França, respectivamente.

À Dra. Anne Lucie Raoult-Wack, do Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) - Montpellier/França, por me receber em seus laboratórios, onde foi desenvolvido a parte experimental deste trabalho.

A Thierry Goli (CIRAD) e Philippe Bohuon (CIRAD/ENSIA) pela orientação, apoio e conselhos durante os trabalhos experimentais.

A Olivier Foucher e Séverine Renaux pelas discussões e colaboração na realização de análises.

Aos amigos e colegas que encontrei em Campinas e Montpellier, pelos bons momentos passados juntos.

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

OBRIGADA.

***O que conta na vida
não é o que você aprendeu,
mas o “como” você sabe aplicar
os seus conhecimentos.***

(Hugo Schlesinger)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
NOMENCLATURA	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO	01
OBJETIVO	02
Capítulo 1 - CONGELAMENTO	03
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
1.1 - O pescado como alimento	03
1.2 - Utilização do frio na indústria de alimentos	03
1.3 - Métodos de congelamento	04
1.4 - Preservação do pescado por congelamento	06
1.5 - Refrigeração ou congelamento por imersão	07
1.6 - Taxa de penetração do sal	11
1.7 - Vantagens do RCPI em relação ao congelamento por ar frio	14
1.8 - Armazenamento do produto congelado	15
1.9 - Algumas alterações do produto congelado	16
1.9.1 - Desidratação e queima pelo frio	16
1.9.2 - Exsudação e capacidade de retenção de água	17
1.9.3 - Oxidação	19
1.9.4 - Desnaturação das proteínas	21
1.9.5 - Cor	21
1.10 - Frescor do pescado	22
1.11 - Descongelamento	23
1.12 - Utilização industrial do pescado congelado	25
2 - MATERIAL E MÉTODOS	28

2.1 - Preparo das amostras	28
2.2 - Preparo da solução	29
2.3 - Congelamento	29
2.3.1 - Congelamento por imersão	29
2.3.2 - Congelamento em câmara frigorífica	30
2.4 - Descongelamento	30
2.5 - Cinética térmico e mássico	31
2.6 - Análises físico-químicas	32
2.6.1 - Determinação de umidade	33
2.6.2 - Determinação do teor de sal	33
2.6.3 - Determinação do pH	33
2.6.4 - Taxa de exsudação durante o descongelamento	34
2.6.5 - Taxa de exsudação durante o cozimento	34
2.6.6 - Capacidade de retenção de água - CRA	35
2.6.7 - Cor	36
2.6.8 - Índice de peróxidos	36
2.6.9 - Índice K	37
2.6.10 - Histamina	37
2.7 - Análise estatística	38
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1 - Definição dos produtos	39
3.2 - Cinética térmico e mássico	39
3.3 - Perda de água e ganho de sal durante o congelamento	43
3.4 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem	44
3.5 - Variação da cor durante a estocagem	46
3.6 - CRA e exsudação durante a estocagem	47
3.6.1 - Efeito do sal e tempo de congelamento na CRA	50
3.7 - Índice de peróxidos	52
3.8 - Índice e concentração de histamina	54
3.9 - Rendimento	55

4 - CONCLUSÕES	57
Capítulo 2 - MARINAGEM	59
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	59
1.1 - Definição de marinagem	59
1.2 - Objetivos da marinagem	60
1.3 - Tipos de marinagem	60
1.3.1 - Marinado a frio	60
1.3.2 - Marinado a quente	61
1.3.3 - Marinado frito	61
1.3.4 - Marinado em gel	61
1.4 - Influência da composição da salmoura	62
1.5 - Influência do pH	63
1.6 - Influência do sal e do ácido	64
2 - MATERIAL E MÉTODOS	66
2.1 - Preparo da amostra	66
2.2 - Processo de marinagem	67
2.3 - Equipamento utilizado	67
2.4 - Análises físico-químicas	67
2.5 - Análise estatística	68
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
3.1 - produto marinado imediatamente após congelamento - tempo t_0	70
3.1.1 - Definição dos novos produtos	70
3.1.2 - Perda de água e ganho e sal durante a marinagem	70
3.1.3 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante estocagem ...	71
3.1.4 - Variação da cor durante a estocagem	73
3.1.5 - CRA e exsudação durante a estocagem	74
3.1.6 - Índice de peróxidos	75
3.2 - produto marinado após 1 mês de estocagem a -20°C - tempo t_1	76

3.2.1 - Perda de água e ganho e sal durante a marinagem	76
3.2.2 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante estocagem ...	77
3.2.3 - Variação da cor do produto marinado durante a estocagem ..	78
3.2.4 - CRA e exsudação durante a estocagem	79
3.2.5 - Índice de peróxidos	80
3.3 - Rendimento durante os processos de marinagem	81
4 - CONCLUSÕES	83
Capítulo 3 - ANÁLISE SENSORIAL	87
1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	87
1.1 - Definição da análise sensorial	87
1.2 - Métodos sensoriais	88
1.3 - Equipe de provadores	89
1.4 - Avaliação do pescado por análise sensorial	90
2 - MATERIAL E MÉTODOS	92
2.1 - Congelamento e marinagem	92
2.2 - Análise sensorial	93
2.2.1 - Preparo da equipe	93
2.2.2 - Preparo da amostra	93
2.2.3 - Método sensorial	93
2.3 - Análise estatística	94
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
3.1 - Produto congelado	96
3.1.1 - Análise sensorial logo após o congelamento	96
3.1.2 - Análise sensorial após 1 mês de estocagem	100
3.1.3 - Análise sensorial após 2 meses de estocagem	103
3.1.4 - Resultados das avaliações sensoriais nos tempos t = 0 e após..	
1 e 2 meses de estocagem	106
3.2 - Produto marinado	109

3.2.1 - Análise sensorial logo após a marinagem.....	109
3.2.2 - Análise sensorial após 1 mês de estocagem	112
3.2.3 - Análise sensorial após 2 meses de estocagem.....	115
3.2.4 - Resultados das avaliações sensoriais nos tempos t = 0 e após.. 1 e 2 meses de estocagem.....	118
4 - CONCLUSÕES	120
CONCLUSÃO FINAL	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
APÊNDICE 1 - Testes preliminares	137
APÊNDICE 2 - Resultados obtidos com amostras que foram congeladas em janeiro/99	144
APÊNDICE 3 - Equilíbrio térmico e mássico	149
APÊNDICE 4 - Métodos de análise	156
APÊNDICE 5 - Análise de variância	163
APÊNDICE 6 - Análise sensorial	185

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fases de congelamento do pescado	07
Figura 1.2 - Esquema de transferência de massa durante o processo de imersão ...	08
Figura 1.3 - Ponto de congelamento de uma salmoura em função do teor de sal ..	09
Figura 1.4 - Variação da temperatura em função do tempo de congelamento das amostras congeladas em câmara frigorífica a -20°C , e por imersão em solução de NaCl 23% a -20°C	40
Figura 1.5 - Perda de umidade e ganho de sal em função do tempo de imersão em das amostras congeladas por imersão em solução de NaCl 23% a -20°C	40
Figura 1.6 - Teor de sal e umidade dos filés de sardinhas congeladas em salmoura de NaCl 23% a -20°C a diferentes tempos de imersão	43
Figura 1.7 - Variação da CRA com a concentração de NaCl adicionada ao produto	51
Figura 1.8 - Rendimento durante os processos de congelamento e durante a estocagem	56
Figura 2.1 - Equipamento utilizado no processo de marinagem	68
Figura 2.2 - Rendimento durante o processo de marinagem e durante a estocagem	82
Figura A1.1 - Congelamento em salmoura de NaCl 23% a -20°C . Sistema sem agitação	140
Figura A1.2 - Congelamento em salmoura de NaCl 23% a -20°C . Sistema com agitação	140
Figura A1.3 - Variação do índice de peróxidos com o tempo de estocagem	143
Figura A3.1- Variação do teor de sal e umidade das amostras congeladas por imersão em salmoura de NaCl 23% a -20°C , com o tempo de imersão	151
Figura A3.2 - Variação do ganho de sal e perda de umidade das amostras congeladas por imersão em salmoura de NaCl 23% a -20°C , com o tempo de imersão.....	151
Figura A3.3 - Congelamento de filés de sardinha em câmara frigorífica a -20°C . Variação da temperatura com o tempo de estocagem	128

Figura A3.4 - Congelamento de filés de sardinha em salmoura a -20°C .
Variação da temperatura com o tempo de estocagem

155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Níveis de toxicidade da histamina	23
Tabela 1.2 - Caracterização da matéria prima utilizada no congelamento	28
Tabela 1.3 - Efeito do prolongado tempo de imersão de filés de sardinha em salmoura de NaCl 23% a -20°C	42
Tabela 1.4 - Perda de água e ganho de sal durante o congelamento	44
Tabela 1.5 - Variação do teor de sal, umidade e pH com tempo de estocagem	45
Tabela 1.6 - Variação da cor dos produtos congelados durante a estocagem	47
Tabela 1.7 - Variação da CRA e exsudação durante o cozimento e descongelamento, com o tempo de estocagem	49
Tabela 1.8 - Variação da CRA com o tempo de congelamento	50
Tabela 1.9 - Variação da CRA com a concentração de sal adicionada	52
Tabela 1.10 - Índice de peróxidos do produto estocado após 1, 2 e 3 meses de estocagem	53
Tabela 1.11 - Índice K e concentração de Histamina logo após o congelamento e após 3 meses de estocagem.....	54
Tabela 2.1 - Teor de sal e umidade da matéria prima utilizada na marinagem	66
Tabela 2.2 - Teor de sal umidade e pH do produto marinado, com o tempo de imersão. Testes preliminares	69
Tabela 2.3 - Perda de água e ganho de sal durante a marinagem	71
Tabela 2.4 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem	72
Tabela 2.5 - Variação da cor durante a estocagem (parâmetros L*a*b*)	73
Tabela 2.6 - CRA e exsudação durante o cozimento do produto marinado	75
Tabela 2.7 - Índice de peróxidos do produto marinado	76
Tabela 2.8 - Perda de água e ganho de sal durante o processo de marinagem	77

Tabela 2.9 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem	78
Tabela 2.10 - Variação da cor durante a estocagem (parâmetros L*a*b*)	79
Tabela 2.11 - CRA e exsudação durante o cozimento do produto marinado	80
Tabela 2.12 - Índice de peróxidos do produto marinado	81
Tabela 3.1 - Teor de sal e umidade dos produtos congelados e marinados	92
Tabela 3.2 - Análise sensorial logo após o congelamento	98
Tabela 3.3 - Análise de médias da avaliação sensorial logo após o congelamento ..	99
Tabela 3.4 - Análise sensorial do produto congelado após 1 mês de estocagem	101
Tabela 3.5 - Análise de médias da avaliação sensorial após 1 mês de estocagem ..	102
Tabela 3.6 - Análise sensorial do produto congelado após 2 meses de estocagem	104
Tabela 3.7 - Análise de médias da avaliação sensorial após 2 meses de estocagem	105
Tabela 3.8 - Resultados obtidos durante as análises sensoriais nos tempos t = 0 e após 1 e 2 meses de estocagem	108
Tabela 3.9 - Análise sensorial logo após a marinagem	110
Tabela 3.10 - Análise de médias da avaliação sensorial logo após a marinagem	111
Tabela 3.11 - Análises sensorial do produto marinado após 1 mês de estocagem ..	113
Tabela 3.12 - Análise de médias da avaliação sensorial após 1 mês de estocagem ..	114
Tabela 3.13 - Análise sensorial do produto marinado após 2 meses de estocagem	116
Tabela 3.14 - Análise de médias da avaliação sensorial após 2 meses de estocagem	117
Tabela 3.15 - Resultados obtidos durante as análises sensoriais nos tempos t = 0 e após 1 e 2 meses de estocagem	119
Tabela A1.1 - Exsudado após descongelamento (em % de perda de massa)	141
Tabela A1.2 - CRA e exsudação ao descongelamento e cozimento	141
Tabela A1.3 - Cor de filés congelados em salmoura por 10 minutos	142

Tabela A2.1 - Perda de água e ganho de sal durante o congelamento	145
Tabela A2.2 - Variação do teor de sal, umidade e pH com o tempo de estocagem	146
Tabela A2.3 - Perda de água e ganho de sal durante a marinagem no tempo $t = 0$	147
Tabela A2.4 - Variação do teor de sal, umidade e pH com o tempo de estocagem	148
Tabela A3.1 - Efeito do prolongado tempo de imersão de filés de sardinha em salmoura de NaCl 23% a -20°C	150
Tabela A3.2 - Congelamento de filés de sardinha em câmara frigorífica a -20°C ...	152
Tabela A3.4 - Congelamento de filés de sardinha em salmoura de NaCl 23% a -20°C	154

NOMENCLATURA

CRA -	Capacidade de Retenção de Água (g de água/100g de água inicial)
GS -	Ganho de Sal (g/100g de produto)
H _i -	Umidade inicial da amostra (g/100g de produto)
m -	Massa da amostra (g)
Ma _h -	Massa do absorvente úmido (g)
Ma _s -	Massa do absorvente seco (g)
M _p -	Massa da amostra (g)
MDS -	Mínima Diferença Significativa
PA -	Perda de Água (g/100g de produto)
RCPI -	Resfriamento ou Congelamento por Imersão
t = 0 -	Tempo logo após o congelamento
t = 1 -	1 mês após o congelamento
T1, T2, T3, T4, e T5 -	Temperatura das amostras 1, 2, 3, 4 e 5 (°C)
TCâmara -	Temperatura da câmara frigorífica (°C)
TSalmoura -	Temperatura da salmoura (°C)
X _e -	Taxa de exsudação (g de água exsudada/100g produto)
ω _a -	Teor de água (g/100g de produto)
ω _{NaCl} -	Teor de sal (g/100g de produto)

RESUMO

Filés de sardinhas (*Sardina pilchardus*) foram congelados por imersão em solução saturada de NaCl a -20°C , a dois diferentes períodos de tempo (10 minutos e 2 horas), e congeladas por ar frio em câmara frigorífica a -20°C , como método de comparação entre os processos. Foi obtido o equilíbrio térmico em 7 minutos com a amostra congelada por imersão e 3 horas com a congelamento por ar frio. As amostras congeladas em câmara frigorífica perderam água durante o congelamento, enquanto aquelas congeladas por RCPI (Resfriamento ou Congelamento Por Imersão) ganharam água durante o processo. As amostras congeladas por imersão continuaram a ganhar sal mesmo após seu completo congelamento. Com amostras que foram deixadas na solução de congelamento por tempos prolongados, foi verificado que após 3 horas de permanência na mesma, ocorria um descongelamento da superfície dos filés. As amostras congeladas por RCPI apresentaram uma maior capacidade de retenção de água (CRA) e menor exsudação durante o descongelamento e cozimento que a amostra congelada em câmara frigorífica.

Os filés congelados pelos diferentes processos foram descongelados e submetidos a marinagem em uma solução contendo 3,3% de cloreto de sódio e 3,5% de ácido acético a 10°C durante 45 minutos. Uma parte foi marinada logo após o congelamento e uma outra após um mês de estocagem a -20°C . A amostra congelada por ar frio apresentou uma maior perda de água durante a marinagem do que as amostras congeladas por imersão. Para os diferentes produtos marinados logo após o congelamento não foi verificada diferença significativa ($p < 0,05$) de capacidade de retenção de água entre si nem com o tempo de estocagem. Para as amostras marinadas após um mês de estocagem a amostra que foi congelada em câmara frigorífica apresentou maior CRA que as amostras congeladas por imersão.

Não foi verificada diferença significativa entre as amostras congeladas pelos diferentes métodos, nem entre as amostras que passaram pelo processo de marinagem, constatados pelos resultados obtidos através de uma análise sensorial com uma equipe de provadores.

ABSTRACT

Sardine fillets (*Sardina pilchardus*) were frozen by immersion in at - 20°C NaCl saturated brine (10 min and 2 h) and by air-blast freezing at - 20°C, used as the control method. It was verified that the immersion freezing is faster than air-blast freezing at the same temperature. The thermal equilibrium was reached after 7 min and 3 h for immersion freezing and air-blast freezing, respectively. The samples frozen by air-blast lost water during the process whereas ICF (Immersion Chilling and Freezing) frozen samples gained water during the immersion time. After 10 min (equilibrium thermal reached), the salt content increasead due to “secondary penetration”. As salt continued to penetrate into the frozen fillets, thawing was observed after 3 h immersion. The immersion frozen samples presented higher water-holding capacity (WHC) and smaller drip loss after thawing and cooking than those freezed by air-blast.

Sardine fillets frozen by ICF process and by air-blast freezing were marinated in 3.3% sodium chloride and 3.5% acetic acid for 45 minutes at 10°C. The samples frozen by immersion lost less water during marinating process than those cold air. No significant differences of the water-holding capacity were found among the marinated samples with frozen fillets by the different methods.

No significant differences among the frozen samples was verified by Sensorial Evaluation. Also there was no difference among the marinated samples.

INTRODUÇÃO

Os peixes são excelentes fontes de proteínas e seu valor nutritivo é comparado com ovos, carne e leite, sendo em muitos países a principal fonte de proteína.

No Brasil o consumo de pescado ainda é considerado pequeno. A distribuição do peixe fresco em grande parte do país é dificultada em razão de sua situação geográfica, falta de hábito devido principalmente à baixa qualidade do produto fresco encontrado em feiras livres e mercados, falta de marketing e outros. Para se minimizar este problema, é necessária a utilização de métodos de conservação do pescado.

A sardinha é um dos peixes de grande importância econômica no Brasil. É amplamente consumido, fácil de ser encontrado e de baixo custo comparado com outros peixes (BRANDÃO, 1984). É bastante utilizada como matéria prima de outros produtos como conserva, embutido, anchovagem, pescado seco, farinha de pescado e outros. Nos países europeus, os pescados com características similares à sardinha são curados com vinagre, defumados ou anchovados, resultando em uma atividade altamente lucrativa.

ARAÚJO (1985) relata que as indústrias de processamento de sardinha utilizam o congelamento como método de conservação para que, durante a época da desova (1 a 1,5 mês por ano), não fiquem paradas por falta de matéria prima. Durante este período a pesca desse peixe é proibida para fins de conservação da espécie.

O Resfriamento ou Congelamento por Imersão (RCPI), é o método que consiste em imergir um produto em solução aquosa concentrada a baixa temperatura. Para o congelamento de gêneros alimentícios a solução de NaCl é uma das mais utilizadas. Dentre as vantagens do RCPI tem-se o tempo de tratamento mais curto, economia de energia, melhoria da qualidade e congelamento individual do produto. Como desvantagens pode-se citar a degradação da solução e o ganho não controlado de solutos pelo alimento.

A apresentação deste trabalho encontra-se dividida em três capítulos contendo em cada um, Revisão Bibliográfica, Material e Métodos, Resultados e Discussões e Conclusões:

- Capítulo 1: neste capítulo são apresentados os métodos de congelamento empregados, bem como a avaliação da qualidade dos produtos congelados durante os processos e durante a estocagem a -20°C .
- Capítulo 2: são apresentados os processos de marinagem que foram realizados logo após o congelamento e depois de 1 mês de estocagem. Também é apresentada a avaliação dos produtos marinados durante a estocagem a $4,5^{\circ}\text{C}$.
- Capítulo 3: este capítulo consiste de uma avaliação sensorial dos produtos congelados e marinados, realizada com uma equipe de provadores. Os critérios avaliados foram a cor, o odor, a textura e o aspecto dos filés.

OBJETIVO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade e estabilidade de filés de sardinhas congelados por imersão em salmoura, como um pré-tratamento antes da armazenagem ou posterior processamento. Para efeitos de comparação foi empregado o método de congelamento por ar frio em câmara frigorífica.

As amostras congeladas por imersão permaneceram na solução de congelamento por 10 minutos e 2 horas, a fim de se obter um produto com baixa concentração de sal e um outro com uma concentração de sal mais elevada.

Parte dos filés congelados por imersão e em câmara frigorífica foram marinados para se estudar o efeito do método de congelamento no produto marinado.

Uma Análise Sensorial foi realizada com uma equipe de provadores, para se avaliar as diferenças entre as amostras.

Capítulo 1 - CONGELAMENTO

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - O pescado como alimento

A composição química da carne do pescado fresco, marinho ou de água doce, é semelhante a dos animais terrestres. Os principais constituintes são: água (65 a 84%), proteína (15 a 24%), lipídeos (0,1 a 22%), minerais (0,8 a 2%), glicídeos (0,3 em pescados e 3% em moluscos) e vitaminas hidro e lipossolúveis. O teor de lipídeos varia em função da espécie, da idade (os mais velhos são mais gordurosos), do sexo, da estação do ano e da região corporal do pescado. Eles são assim classificados, quanto ao teor de lipídeos, em: magros (< 5%), semi-gordos (5 a 8%) e gordos (8 a 25%), (SAINCLIVIER, 1983).

1.2 - Utilização do frio na indústria de alimentos

A indústria de alimentos surgiu com o intuito de suprir a necessidade de alimentos da população. Para preservar os alimentos por mais tempo começaram a ser desenvolvidos processos como a salga, secagem defumação, uso de produtos químicos, conservação pelo frio e pelo calor. A invenção de máquinas frigoríficas se deu na primeira metade do século XIX possibilitando o uso do congelamento como método de conservação de alimentos (HALÁSZ *et al.*, 1982).

O uso do frio como método de preservação de alimentos é obtido pelo abaixamento de sua temperatura por resfriamento ou congelamento. Esses processos retardam a ação de agentes deteriorantes como microorganismos e enzimas, como também diminuem as reações

químicas. Porém a qualidade da matéria prima é de fundamental importância para obtenção de um produto final de alta qualidade.

Durante a refrigeração, onde são utilizadas temperaturas superiores ao ponto de congelamento do produto, pode-se conservar o mesmo por um período de 8 a 15 dias, dependendo do tipo de produto. Com o congelamento, onde se utilizam temperaturas inferiores ao ponto de solidificação de grande parte da água contida, a conservação do produto a - 18°C é de alguns meses e a - 30°C, um ano (SAINCLIVIER, 1993).

O uso do frio aumenta e melhora o abastecimento de alimentos devido à redução da putrefação, previne a perda de vitaminas e outros nutrientes e facilita a obtenção de uma maior variedade de produtos em todas as regiões.

1.3 - Métodos de congelamento

BERTULLO (1975) divide os métodos de congelamento em: congelamento em salmoura, congelamento por ar frio e congelamento por contato.

A principal característica do congelamento em salmoura é que o produto a ser congelado entra em contato direto com a solução de congelamento, que deve ser inofensiva ao homem. A salmoura pode ser utilizada em banhos ou em aspersão. É um método de baixo custo para congelamento a granel de peixes inteiros. É muito usado para pequenos peixes, como sardinha. O congelamento por ar frio implica numa baixa taxa de transferência de calor e considerável consumo de energia. O método mais utilizado é o túnel de congelamento para congelamento de filés de pescado pré-embalados e também peixes de grande porte não embalados. O congelamento por contato, como o próprio nome diz, se caracteriza pelo contato do produto com uma superfície resfriada a baixas temperaturas. Os equipamentos são conhecidos como congeladores de placas, as quais podem ser resfriadas

por evaporação direta ou por um refrigerante. Somente produtos de tamanho uniforme podem ser congelados por este método (BERTULLO, 1975 e HALÁSZ *et al.*, 1982).

A velocidade de congelamento é importante, pois define o tamanho dos cristais de gelo e posterior exsudação. No congelamento lento ocorre a formação de cristais de gelo localizados nos espaços extracelulares dos tecidos de tal tamanho que poderão aumentar a possibilidade de rompimento da célula. Quando isto acontece, alterações irreversíveis ocorrem na estrutura celular. Durante o descongelamento, tem-se uma matéria desorganizada incapaz de reabsorver a água perdida e ocorre, como consequência, perda de fluido de exsudação, que pode representar uma perda significativa de nutrientes (SOUDAN, 1965, NEVES FILHO, 1992 e GEROMEL e FORSTER, 1982).

No congelamento rápido, cristais muito pequenos são formados dentro e fora da estrutura celular e poucas mudanças são observadas. A desnaturação é limitada e ao retornar à temperatura ambiente, o tecido muscular se encontra em um estado próximo ao seu estado inicial. Flutuações da temperatura de estocagem favorecem o crescimento dos cristais de gelo e aceleração de reações que reduzem a qualidade do produto, além de provocar maior liberação de líquidos (SOUDAN, 1965 e NEVES FILHO, 1992).

Dentre as desvantagens do congelamento lento temos:

- 1 - O congelamento lento produz grandes cristais de gelo nas células do pescado podendo quebrar as paredes celulares;
- 2 - O aumento da concentração de sais e compostos químicos que ocorre durante o congelamento pode acelerar a autólise;
- 3 - A temperaturas próximas de 0°C alguns tipos de bactérias podem se desenvolver e deteriorar o produto;
- 4 - No produto congelado lentamente há uma maior perda de fluido, ou seja, uma maior exsudação durante o descongelamento.

1.4 - Preservação do pescado por congelamento

De acordo com HANSEN (1980) os métodos de preservação do pescado, tais como conservas, enlatados e cura afetam substancialmente as características do mesmo, enquanto o congelamento e armazenagem congelados mantem as características do pescado quase que totalmente.

Segundo BURGESS *et al.* (1987) a primeira patente britânica para o congelamento do pescado é de 1842, e na América o congelamento comercial do pescado começou em 1810.

O congelamento de pescado com misturas de gelo e cloreto de sódio foi introduzido em 1861 por Enoch Piper e em 1866-1867, este método foi empregado a bordo de barcos pesqueiros (BURGESS *et al.*, 1987).

A preservação do pescado por congelamento baseia-se na transformação de grande parte da água do pescado em gelo e redução da temperatura a níveis tais que impedem ou dificultam a ação de agentes deterioradores. Quando um pescado é resfriado a temperaturas próximas a 0°C, não ocorre modificação nos tecidos e a baixa temperatura diminuem as reações bioquímicas de degradação e crescimento microbiano (SOUDAN, 1965). À temperaturas próximas de - 3°C cessa a multiplicação de algumas bactérias e leveduras. Os microorganismos que poderiam deteriorar o pescado não se desenvolvem abaixo de - 10°C. A - 12 °C o crescimento da maioria dos microrganismos é bloqueada. A - 20°C cerca de 90% da água de constituição do pescado encontra-se congelada (CLUCAS, 1981, SAINCLIVIER, 1993 e GEROMEL e FORSTER, 1982).

O congelamento de pescado pode ser dividido em três fases: na fase 1 a temperatura cai rapidamente a 0°C ou temperaturas próximas, dependendo do produto; na fase 2 a temperatura permanece constante, numa faixa que vai de - 1 a - 5°C, é a chamada zona de formação máxima de cristais, onde grande parte da água (cerca de 85%) se congela. Durante a fase 3 a temperatura cai novamente e a maioria da água de constituição encontra-

se congelada. As fases de congelamento de um produto como pescado, são mostradas na Figura 1.1 (CLUCAS, 1981 e BERTULLO, 1975).

Um produto de boa qualidade é obtido quando a fase 2 passa o mais rapidamente possível, diminuindo os danos aos músculos do pescado. É esta fase que define a velocidade de congelamento do pescado.

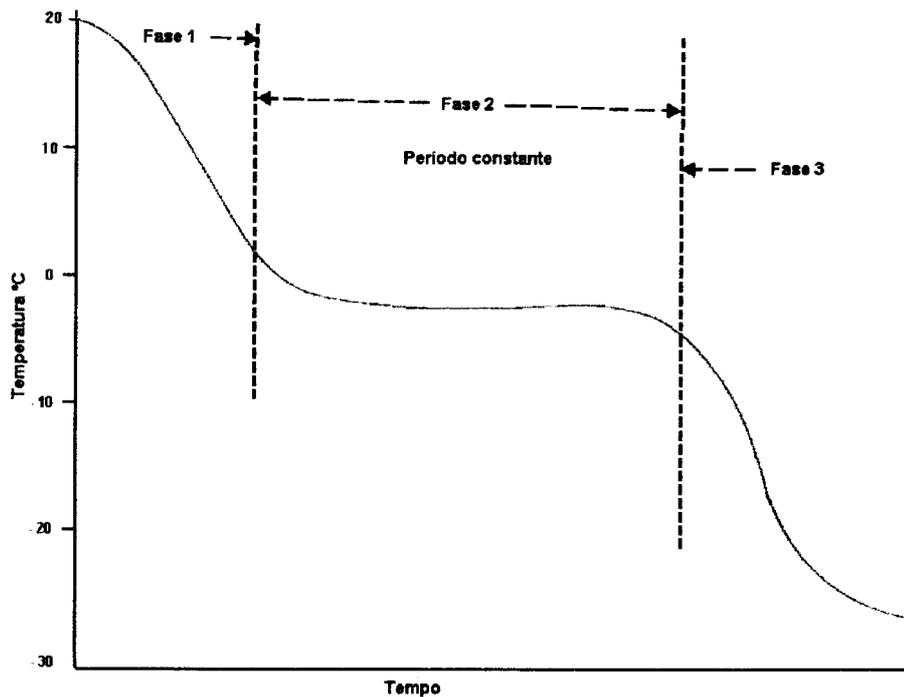


Figura 1.1 - Curva típica de congelamento de pescado, CLUCAS (1981).

1.5 - Refrigeração ou Congelamento Por Imersão

Refrigeração ou Congelamento por Imersão (RCPI) é o processo que consiste em colocar um produto em contato direto com uma solução aquosa a baixa temperatura. O

congelamento por imersão pode ser feito de duas maneiras: direto, quando o alimento é colocado em contato direto com a solução a baixas temperaturas, ou indireto, quando o produto a ser resfriado ou congelado é protegido por uma embalagem ou acondicionantes que impedem a entrada do meio refrigerante.

De acordo com RAOULT-WACK (1994) nos tratamentos por imersão em contato direto ocorre transferência simultânea de calor e massa na interface sólido/líquido. Durante a transferência de massa pode ocorrer uma perda de água e ganho de soluto pelo produto e ao mesmo tempo uma perda de solutos próprios do alimento (Figura 1.2). O processo de RCPI tem sido usado para produtos como pescado (DALCQ, 1969, ALMY e FIELD, 1921, HOLSTON e POTTINGER, 1954) e vegetais (ROBERTSON *et al.*, 1976, CIPOLLETTI *et al.*, 1977).

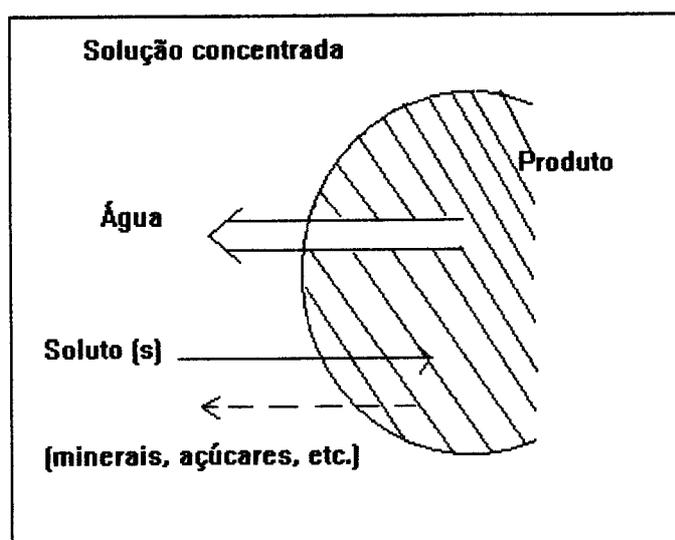


Figura 1.2 - Representação esquemática da transferência de massa nos tratamentos por imersão

A imersão em solução aquosa de cloreto de sódio foi um dos primeiros métodos utilizados para congelar pescado. A salmoura mais empregada é a de concentração próxima

a da saturação. Quando se junta sal à água, a temperatura de congelamento diminui de acordo com a curva representada pela Figura 1.3 (SAINCLIVIER, 1993).

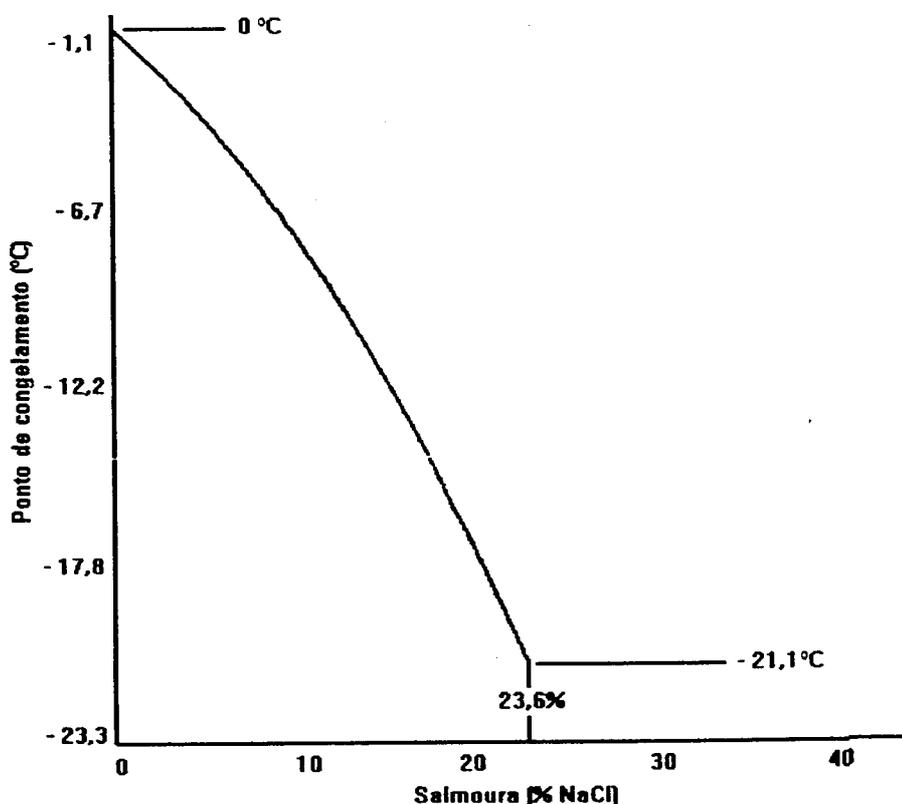


Figura 1.3 - Ponto de congelamento de uma salmoura em função do seu teor de sal, SAINCLIVIER (1993).

De acordo com SOUDAN (1965), ao se resfriar uma solução aquosa diluída (NaCl por exemplo) o gelo puro começa a se formar a uma temperatura definida pela concentração da solução. A solução se enriquece em sal e, se a temperatura continua a diminuir, o gelo continua a se depositar até que a temperatura atinja -21°C. A essa temperatura, a solução contendo 76,4% de água e 23,6% de sal cristaliza completamente em um composto misto chamado eutético. A temperatura na qual o eutético aparece é o ponto

de eutexia; ela é inferior à temperatura de solidificação de cada um dos compostos puros constituintes da mistura.

Dentre os vários solutos empregados na solução de congelamento, as soluções binárias aquosas mais utilizadas são de NaCl, CaCl₂ ou álcool. Em soluções ternárias são utilizadas misturas de NaCl com CaCl₂ ou KCl, glicose com sacarose, glicose com NaCl (ROBERTSON *et al.*, 1976, LUCAS e RAOULT-WACK, 1996 e HOLSTON e POTTINGER, 1954).

SAINCLIVIER (1993) cita como solução para congelamento de pescado a salmoura de cloreto de sódio a 23% a - 21°C. Para frutas são empregadas soluções de sacarose, mas para se trabalhar com uma solução a - 21°C é necessário um xarope a 62% que é muito viscoso a essa temperatura. O autor recomenda ainda soluções de cloreto de sódio e sacarose, solução aquosa de cloreto de cálcio (- 51°C a 29,6%), de glicerol (- 39°C a 70%), de propileno glicol (- 51°C a 60%).

De acordo com CIPOLLETTI *et al.* (1977) os critérios utilizados para a escolha dos componentes da solução de congelamento são: custo, sabor e aroma satisfatório, segurança, ponto de congelamento e viscosidade da solução empregada.

DALCQ (1969) utilizou salmoura de cloreto de cálcio para o congelamento de bacalhau. O autor cita como vantagem a utilização de temperaturas de até - 51,6°C, porém existe o inconveniente de que o CaCl₂ sozinho pode deteriorar a pele do pescado. Para se evitar este problema o autor recomenda o uso de glicose e CaCl₂ numa proporção de 1:1 ou mais, o que acarreta um aumento no custo do processo.

RANKEN (1969) em seus estudos de modernas técnicas e equipamentos de congelamento de pescado, compara o tempo de congelamento de lagosta por imersão em salmoura a -20°C e congelada por ar frio. O autor cita que o tempo gasto para passar de 16 para - 18°C foi de 165 minutos para o congelamento por imersão, e 18 horas por ar frio. SLAVIN e FINCH (1969) comparam esses dois métodos, e relatam que quando

temperaturas similares são usadas e com circulação adequada da salmoura, o produto pode congelar 20 a 30 por cento mais rápido em salmoura do que em ar.

TRESSLER *et al.* (1968) citam como vantagem do congelamento por imersão a existência de um perfeito contato entre o meio refrigerante e o produto, razão pela qual a transferência de calor é muito alta; frutas são congeladas com uma camada de xarope que mantém a cor, o sabor e o aroma do produto durante a armazenagem; o produto congelado resultante não forma um bloco sólido porque cada peça é congelada separadamente. Como desvantagem os autores citam que: a salmoura de cloreto de sódio é um bom refrigerante, mas não deve ser usada em frutas; é difícil de se preparar um xarope que não seja viscoso a baixas temperaturas, manter o meio a uma concentração definida constante, e também mantê-lo livre de impurezas e contaminantes.

1.6 - Taxa de penetração do sal

A penetração do sal durante o congelamento por imersão é mais acentuada quanto maior a concentração da salmoura, mais elevada a temperatura da solução e maior o tempo de imersão. Ela também depende da composição do sal empregado, da espécie e tamanho do pescado tratado (SAINCLIVIER, 1993 e HOLSTON e POTTINGER, 1954).

Segundo SAINCLIVIER (1993) a penetração do sal pode ser reduzida adicionando-se à salmoura uma solução de glicose ou de extrato de cereais e, pela estocagem do produto logo após o congelamento a temperaturas inferiores a -18°C . Para eliminar a camada viscosa sobre a superfície, após o congelamento, o autor recomenda pulverizar água doce sobre o produto. A penetração do sal é menos acentuada em pescado gordo que em pescado com baixo teor de gordura, isto devido a umidade de peixes gordos ser menor do que em peixes com baixo teor de gordura.

Nos primeiros minutos de imersão do pescado na salmoura, a taxa de penetração de sal na pele em camadas externas é mais rápida que a velocidade de difusão deste sal para as camadas internas. Depois de algum tempo o sal se desloca nas camadas internas com maior velocidade que aquele que está entrando de fora. A penetração é retardada, portanto, pelo congelamento da camada externa do pescado. O sal se desloca internamente por difusão, mesmo após o congelamento dos tecidos, ou ainda, mesmo após a retirada do pescado da salmoura (ALMY e FIELD, 1921 e SOUDAN, 1965).

Trabalhando com congelamento de vegetais por contato direto em soluções aquosas, ROBERTSON *et al.* (1976) estudaram o controle ou redução da impregnação de soluto no sólido. Para isso os autores utilizaram a técnica chamada “Sequential Countercurrent Aqueous Freezing (SCAF)”, na qual o alimento é congelado em solução concentrada a baixa temperatura e logo, lavado em uma ou mais soluções diluídas com a temperatura mantida entre o ponto de congelamento do meio e do produto. A solução de congelamento utilizada foi de NaCl a 23%, e a solução de lavagem NaCl a 11,5%.

CIPOLLETTI *et al.* (1977) estudaram o congelamento de vegetais por contato direto com uma solução aquosa de etanol (15%) e cloreto de sódio (15%) a - 28,5°C por 1,5 minutos de imersão. Segundo os autores não foi verificada diferença significativa em termos organolépticos quando comparados com os mesmos produtos congelados por ar frio (a -29°C por 12 min) . Os autores concluíram também que os produtos congelados em salmoura tiveram um ganho de massa de 3,8 a 7,2%; enquanto os produtos congelados por ar perderam cerca de 3,9 a 13,3% com relação à massa fresca.

ALMY e FIELD (1921) trabalharam com congelamento de linguado, arenque e merluza em salmoura resfriada, em diferentes condições, para determinar os vários fatores que influem na penetração do sal no tecido do pescado. Os autores verificaram que para linguado a penetração do sal ocorreu principalmente nos primeiros 30 minutos de imersão. No caso de arenque e merluza a absorção continuou mesmo após 24 horas de imersão, levando à conclusão que a penetração do sal varia com a espécie de pescado utilizada. Os

autores afirmam ainda que variações do teor de gordura do produto também podem influenciar na penetração do sal sendo que essa absorção pode ser diminuída por resfriamento do produto a temperaturas próximas de 0°C antes do congelamento.

A penetração do sal no tecido pode variar para uma mesma espécie mesmo quando todas as condições, que podem ser controladas, forem idênticas. Isto devido a irregularidades próprias do produto como, composição (camada muscular externa diferente das camadas internas) e condições físicas (algumas amostras podem ter sido mais manipuladas do que outras), embora tenham sido tomados os devidos cuidados (ALMY e FIELD, 1921).

HOLSTON e POTTINGER (1954) estudaram o congelamento por imersão de “haddock”. Para estudar o efeito da temperatura e concentração da salmoura os autores utilizaram um freezer portátil desenvolvido em seu laboratório. Foram utilizadas salmouras a - 21,1, - 17,8, - 15,0, - 12,2 e - 9,4°C e concentrações de 15 e 23%. Amostras foram mantidas imersas na solução por um período de 24 h. Os autores verificaram que após 1 h de imersão as amostras que foram tratadas em solução a - 21,1°C já se encontravam congeladas e com pouca absorção de sal (0,15 a 0,37%). Amostras imersas a temperaturas mais elevadas não se encontravam congeladas e continuavam a absorver sal a uma taxa relativamente elevada. Quanto à concentração da salmoura os autores observaram que amostras mantidas por 1 h em salmoura de cloreto de sódio 23% a -9,4°C continham 1,2% de sal enquanto que amostras que foram imersas em salmoura a 15% à mesma temperatura apresentavam 0,7%.

HOLSTON e POTTINGER (1954) puderam concluir que a penetração do sal no músculo de pescado durante o congelamento por imersão depende da temperatura e concentração da salmoura. Os autores também observaram uma lenta penetração que ocorre após o congelamento das camadas externas do peixe que é chamada penetração secundária de sal. Foi verificado ainda uma zona de descongelamento devido à penetração do sal, após 48 h, a qual aumenta com o tempo de imersão.

O mesmo foi observado por LUCAS e RAOULT-WACK (1996) trabalhando com gel de gelatina como modelo de alimento, em uma solução de 23% NaCl a - 20°C. Os autores observaram uma zona completamente descongelada na superfície do produto após 24 h de imersão.

1.7 - Vantagem do RCPI em relação ao congelamento por ar frio

O congelamento por imersão é uma técnica rápida de congelamento onde o coeficiente de transferência de calor é no mínimo 10 vezes maior na fase líquida que no ar, dependendo do modo de agitação e da solução empregada. Uma outra vantagem é o consumo de energia podendo diminuir em até 25% os custos do processo. E ainda, o congelamento por RCPI permite o congelamento individual do produto (LUCAS e RAOULT-WACK, 1996, ROBERTSON *et al.*, 1976, SAINCLIVIER, 1993).

Segundo SOUDAN (1965) o congelamento em salmoura tem a vantagem de rapidez de congelamento e simplicidade, porém, apresenta o inconveniente de expor o produto a trocas com o meio, o que restringe o seu uso a produtos alimentícios. O tempo de congelamento em salmoura é mais curto que aquele obtido por ar à mesma temperatura.

O congelamento por ar frio acarreta em perda de peso do produto como consequência da evaporação da água da superfície, o que não ocorre com o congelamento em salmoura. As fibras musculares do pescado congelado por imersão voltam a um estado mais próximo ao seu estado original após o descongelamento, do que o produto congelado por ar frio, já que menos mudanças ocorrem no tecido muscular do pescado congelado por imersão em salmoura (ALMY e FIELD, 1921).

ROBERTSON *et al.* (1976) citam como desvantagem do congelamento por ar frio a necessidade de utilização de grandes equipamentos, devido a baixa taxa de transferência de calor. Segundo os autores, com uma rápida circulação do ar sobre o produto pode-se

aumentar a taxa de transferência de calor, porém, leva a um excesso de consumo de energia. Além disso, o congelamento por ar frio pode acarretar numa desidratação do produto causada pela diferença de pressão de vapor entre o ar frio e o alimento.

1.8 - Armazenamento do produto congelado

De acordo com SAINCLIVIER (1993) a qualidade organoléptica do pescado armazenado congelado como cor, textura, sabor e aroma, diminui em função do tempo de armazenagem. Mudanças de textura e exsudação começam a aparecer a partir de 2 meses de estocagem a -20°C .

É de fundamental importância a determinação do tempo durante o qual o produto congelado poderá permanecer estocado, mantendo-se em boas condições para o consumo.

Segundo PLANCK (1963) após congelamento os pescados devem ser armazenados a temperaturas de -18°C ou mais baixas para uma melhor estabilidade. O tempo de armazenagem depende da temperatura e do teor de gordura do peixe. HANSEN (1980) recomenda para longos tempos de armazenagem que o pescado seja mantido a temperaturas de -30°C ou menos.

As principais alterações que podem ocorrer durante o armazenamento são: desidratação e perda de líquido, alteração da cor por queima pelo frio, alteração de sabor e aroma devido à rancificação das gorduras. Dentre os principais fatores que causam alterações do produto durante a estocagem tem-se a temperatura, tempo de armazenagem, umidade relativa e circulação em volta do produto e sua embalagem (NEVES FILHO, 1992 e GEROMEL *et al.*, 1974).

Estudando mudanças na qualidade de anchovas armazenadas a -18°C , KARAÇAM e BORAN (1996) verificaram que o período de 3 meses de estocagem ainda apresenta um produto considerado de boa qualidade. Somente após 3 meses as amostras começam a

perder seu frescor, o que foi analisado pelo índice de peróxidos. Os autores encontraram valores equivalentes aos de LUDORFF e MEYER (1973) que acharam para pescado muito fresco valores abaixo de 2 $\mu\text{eq/g}$ gordura, enquanto para peixe fresco o valor de índice de peróxidos não excedeu 5 $\mu\text{eq/g}$ gordura.

HANSEN (1980) estudou o efeito da temperatura na qualidade e vida de prateleira de truta eviscerada e congelada imediatamente *post mortem*. O autor verificou que a truta armazenada a -10°C torna-se rançosa e não tolerável para consumo após 3 a 4 meses de armazenagem; à -20°C , com 7 a 8 meses. A -30°C , mesmo após 9 meses, a truta ainda se encontrava em boa qualidade. De acordo com HALÁSZ *et al.* (1982) o tempo de estocagem depende do tipo de pescado, da temperatura de armazenagem e das condições de manipulação e processamento.

1.9 - Algumas alterações do produto congelado

Em um produto congelado podem ocorrer alterações de ordem física, química ou biológica. Algumas dessas alterações são desejáveis, quando favorecem a preservação da composição original e propriedades organolépticas do produto, enquanto outras são indesejáveis. As mudanças inconvenientes derivadas do congelamento e armazenamento afetam os principais constituintes do pescado: proteínas, matéria graxa e água, podendo resultar em desnaturação das proteínas, decomposição das gorduras, mudanças no sabor e desidratação (BERTULLO, 1975).

1.9.1 - Desidratação e queima pelo frio

O produto pode perder parte da água de superfícies expostas por evaporação durante o congelamento ou estocagem, dependendo da umidade relativa do ar da câmara frigorífica. A dessecação pode causar o efeito conhecido como queima pelo frio, que se

caracteriza pela apresentação de manchas na superfície do produto. Essa queima pode ser causada por um congelamento lento ou congeladores desregulados. A carne pode tornar-se seca, porosa ou fibrosa, dependendo do grau de desidratação. Para uma adequada preservação do pescado congelado deve-se limitar a evaporação da água, o que pode ser feito por meio de glazeamento que consiste na aplicação de uma fina camada de água sobre a superfície do produto, a qual se congela formando uma camada que protege a superfície ou por embalagem adequada do produto (BERTULLO, 1975 e SAINCLIVIER, 1993). Quanto maior a umidade do pescado, maior será a perda de água por evaporação. O pescado magro perde mais água que o gordo, pois este possui uma camada de gordura subcutânea que o protege da desidratação (BERTULLO, 1975).

1.9.2 - Exsudação e capacidade de retenção de água

De acordo com SAINCLIVIER (1993) a medida do exsudado é uma das maneiras de se avaliar alterações ocorridas como também de interpretar a capacidade de retenção de água dos tecidos. O autor define exsudado livre como sendo o líquido que sai espontaneamente do pescado congelado durante o descongelamento; forçado, obtido por compressão ou centrifugação sobre ação de uma força exterior que deve ser normalizada; e exsudado após cozimento como sendo o líquido liberado após cozimento de acordo com protocolo definido.

A medida do exsudado em si é um problema, pois depende do tamanho da amostra e das condições de descongelamento. Pode-se medir o volume, pesar o líquido exsudado, obter seu peso por diferença entre a amostra congelada e descongelada, ou ainda medir a superfície úmida de um papel de filtro colocado em contato com a superfície a ser descongelada (SOUDAN, 1965).

De acordo com SOUDAN (1965) após congelamento e descongelamento o exsudado aumenta de maneira irregular sendo difícil se determinar a sua origem. Esse

exsudado pode aumentar com o congelamento lento, flutuação da temperatura e tempo de estocagem, condições essas favoráveis à formação de grandes cristais de gelo nos tecidos, os quais perfuram os envelopes celulares ou pressionam as células que se rompem sobre pressão. O autor concluiu que a exsudação está ligada à cristalização do gelo que favorece a desnaturação das proteínas. As proteínas perdem assim certas faculdades de reação ou ligação, responsáveis pela sua elasticidade e capacidade de retenção de água.

BERTULLO (1975) relata que o pescado congelado perde mais suco celular do que as carnes vermelhas e aves. O produto magro perde mais que o gordo devido a relação água/proteína que existe em ambos. Um outro fator importante é o tempo de armazenamento, sendo que o pescado armazenado por 6 meses exsuda mais que após 1 mês de armazenagem. O produto que passou por um congelamento lento tende a exsudar mais que o produto congelado rápido.

CHOUROT (1997), trabalhando com filés de merluza, estudou a influência do descongelamento a alta pressão sobre a qualidade final do produto. Para avaliar o estado de degradação global do pescado o autor avaliou critérios como taxa de exsudação (X_e) e capacidade de retenção de água (CRA). Para isso o autor trabalhou com absorventes previamente desidratados em estufa. Cada amostra foi descondicionada e a taxa de exsudação obtida a partir da massa do absorvente de acordo com a equação:

$$X_e = (m_a - m_{a0}) / m_p$$

onde m_p é a massa da amostra antes do congelamento, m_a , massa do absorvente após descongelamento, e m_{a0} , a massa inicial do absorvente.

Para a capacidade de retenção de água o autor centrifugou 2g de amostra triturada, colocada sobre um absorvente previamente desidratado. A CRA foi obtida a partir da equação:

$$CRA = (1 - H_a) / H_p$$

onde H_a é o teor de umidade do absorvente, e H_p o teor de umidade da amostra.

1.9.3 - Oxidação

De acordo com MORAIS *et al.* (1979) e BERTULLO (1975) nos pescados com alto teor de matéria graxa, uma das principais preocupações é com a oxidação dos ácidos graxos insaturados que leva à rancidez do produto causando alterações no sabor e odor além do aparecimento de manchas coloridas ou descoloração do produto.

A rancidez das gorduras é devida a reações que depende da temperatura, umidade, iluminação, acidez, oxigênio e outras. As principais reações que ocorrem são: hidrólise dos ésteres de ácidos graxos (glicerídios, fosfolipídios), oxidação β -cetônica e formação de peróxidos. As medidas mais utilizadas são: acidez, índice de peróxidos ou reações coloridas específicas do produto de degradação. O índice de peróxidos é uma das medidas mais representativas da fase inicial da oxidação. A evolução da rancidez difere segundo a espécie, seu teor de gordura e composição. Mas o seu conhecimento é ainda limitado se restringindo a impressões organolépticas (SOUDAN, 1965).

De acordo com KHAYAT e SCHWALL (1983) a oxidação de ácidos graxos insaturados ou triglicerídeos em produtos do mar envolve a formação de radicais livres e hidroperóxidos. Estes compostos são instáveis e causam oxidação de pigmentos, flavors e vitaminas. A oxidação dos lipídeos pode ocorrer em produtos frescos ou congelados. Os autores citam como principais fatores que afetam a reação de oxidação nos pescados a natureza da gordura, ou seja, tipo de ácido graxo, grau de insaturação, a distribuição da gordura no corpo, presença ou ausência de outros compostos químicos que possam agir como aceleradores ou inibidores de rancidez, e fatores externos, tais como, luz, calor e raios ultra violeta. Segundo os autores a principal razão para oxidação da gordura de pescado congelado é a desidratação dos tecidos durante armazenamento e exposição ao oxigênio atmosférico.

Um dos inconvenientes do congelamento em salmoura é a presença do sal que favorece a oxidação. Segundo SOUDAN (1965) o cloreto de sódio aumenta a ação oxidante dos constituintes musculares, em particular da hemoglobina. Baixando o ponto de congelamento, o sal favorece as mudanças químicas na fase líquida, entre as quais a oxidação. O autor conclui ainda que o aumento excessivo de teor de sal leva a uma ruptura do equilíbrio hidro-protéico que desorganiza o tecido tornando-o permeável ao oxigênio do ar. BERTULLO (1975) cita como substâncias pró-oxidantes o NaCl e NaNO₂ e metais pesados como cobalto, magnésio, cobre e ferro.

NUNES *et al.* (1987) estudaram o efeito de diferentes métodos de congelamento (congelamento em salmoura, em placa e tunel de congelamento) na estabilidade de sardinha. De acordo com os autores, as principais mudanças durante a armazenagem foram observadas com relação à rancidez e oxidação dos lipídios. Foram verificados maiores valores de TBA (ácido tiobarbitúrico) para sardinha congelada em salmoura do que para os outros dois métodos, os quais apresentaram valores aproximadamente constantes durante os primeiros 3 meses e depois aumentaram regularmente. Para valores de peróxidos, as amostras apresentaram comportamento semelhante aos valores de TBA, também com maiores índices para amostra congelada em salmoura. Considerando um valor de TBA de 4mg/1000g como indicador de boa qualidade os autores concluíram que sardinha congelada por ar frio e em placas se encontravam em boas condições para consumo até 3 a 4 meses de estocagem, e somente 1 mês para amostra congelada em salmoura. De acordo com estes autores a presença de sangue da sardinha e impurezas do sal na salmoura e também a utilização de tanques com alguma corrosão são certamente responsáveis pela alta taxa de degradação na sardinha congelada em salmoura. No entanto, uma análise sensorial para todos os tipos de congelamento foi realizada após 6 meses de estocagem e as sardinhas não apresentavam nenhum sinal de rancidez.

1.9.4 - Desnaturação das proteínas

O termo desnaturação está associado a mudanças de solubilidade, perda de elasticidade e perda da capacidade de retenção de água. A manifestação de desnaturação é mais ou menos intensa dependendo do estado de frescor do pescado, condições de congelamento, de estocagem e descongelamento. A desnaturação das proteínas durante o congelamento ocorre com maior rapidez a temperaturas compreendidas entre -2 e -5°C, com um máximo a -2,5°C e com menor rapidez a temperaturas mais baixas, e quase desaparece a -20°C. A desnaturação da proteína miofibrilar leva a mudanças na textura quando o produto é cozido, tornando-o duro, seco e fibroso (BERTULLO, 1975).

1.9.5 - Cor

Mudanças em pescados frescos podem ser relatadas como variação em medidas de cor. Métodos instrumentais estão tornando-se cada vez mais importantes no controle de qualidade da indústria de alimentos. Mudanças na cor se produzem depois da morte por perda mecânica de células pigmentadas e por oxidação de seus pigmentos, assim como por desidratação da pele (KIETZMANN, 1974 e ÓLAFSDÓTTIR *et al.*, 1997).

A sardinha apresenta grande quantidade de músculo escuro que pode ser encontrado superficialmente sobre a linha lateral. A cor vermelha desta carne é devido ao alto teor de proteína heme, tais como mioglobina e hemoglobina. A cor vermelha deste músculo torna-se facilmente escura devido à oxidação (NUNES, s.d).

Segundo JOHNSEN (1990) a cor da carne de pescado como salmão e truta, é avaliada como sendo o parâmetro de qualidade mais importante. Sua cor é devida principalmente aos pigmentos carotenóides como astaxantina. Em seus estudos o autor utilizou, para análise da cor, um colorímetro (Minolta Chroma Meter - Modelo CR 100) que emite um flash de luz na amostra e divide a luz refletida em 3 componentes L*, a* e b*,

onde L^* representa a luminosidade, a^* , as cores vermelho-verde e b^* , amarelo-azul. A cor foi medida diretamente do filé, a um ponto definido do seu centro. Também foi realizada uma análise sensorial com uma equipe de julgadores utilizando o cartão de cor “Hoffman La-Roche”. Estes dois métodos foram comparados com uma análise química de pigmentos. Foi verificado que o uso do cartão de cor não é adequado para determinar o teor de pigmentos do peixe quando este se encontra acima de 6mg/kg. O autor cita que acima deste valor, o olho humano não percebe mais a diferença da cor vermelha. De acordo com o autor, uma fraca correlação foi verificada entre os testes instrumentais e o uso do cartão de cor. O método instrumental forneceu resultados mais precisos.

1.10 - Frescor do pescado

MALLE e LE PEZENNEC (1992) sugerem que o frescor do pescado pode ser avaliado pelos produtos de degradação do ATP no músculo do peixe, expresso como valor de K. O seu estudo é realizado por um simples teste colorimétrico. De acordo com estes autores o valor de K é hábil para avaliar o frescor durante o período em que o peixe pode ser comestível. Quanto maior o valor de K, menor o índice de frescor.

Após a morte, o ATP do músculo se decompõe em ADP, AMP e IMP e resulta na formação e acumulação de inosina (HxR) e hipoxantina (Hx). O valor K é definido como a quantidade de HxR + Hx dividido pela quantidade total dos produtos de degradação do ATP

$$K (\%) = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx} \times 100$$

Estando o ATP, ADP e AMP em quantidades negligenciáveis no músculo do pescado após a rigidez cadavérica, o valor K é calculado pela medida do ácido inosínico (IMP), inosina (HxR) e hipoxantina (Hx). As enzimas e os indicadores coloridos

necessários são immobilizados sobre cada membrana do papel indicador ou faixa teste (TRANSIA, 1995a).

De acordo com YEANNES & CASALES, (1995b) histamina é uma das amins mais comuns em alguns alimentos tais como queijos, vinhos, produtos pesqueiros, etc., relacionada com processos de intoxicação. Em pequenas quantidades é um constituinte natural do corpo, porém a ingestão de alimentos contendo histamina pode ser perigosa, pois determinados níveis podem causar reações alérgicas. Os níveis de toxicidade, de acordo com estes autores, são apresentados na Tabela abaixo.

Tabela 1.1 - Níveis de toxicidade da histamina

Concentração de histamina (ppm)	Nível de toxidade
Inferior a 50	Normal
50 - 100	provoca alterações em pessoas susceptíveis
100 - 1000	Tóxico
Superior a 1000	Altamente tóxico

1.11 - Descongelamento

De acordo com BERTULLO (1975) e BURGESS *et al.* (1987) os métodos de descongelamentos se dividem em: aqueles em que o calor é aplicado na superfície do produto por meio de sua exposição ao ar, água ou placas metálicas quentes e aqueles nos quais calor é gerado uniformemente através da carne e aqueles que dependem de

eletricidade, os quais são utilizadas correntes para gerar calor dentro do produto. Assim, os métodos são:

- Descongelamento em ar imóvel - O produto é deixado durante a noite fora da câmara para descongelar. A temperatura não deve permanecer acima de 18°C. Deve-se evitar um descongelamento muito lento, pois a parte externa do produto pode entrar em decomposição, enquanto a parte interna continua congelada.
- Descongelamento por ar forçado - Quando se deseja diminuir o tempo de descongelamento pode-se utilizar uma corrente de ar circulando sobre a superfície do produto. O tempo de descongelamento dependerá do tamanho e forma do produto e temperatura do ar.
- Descongelamento em água - O principal risco ao se descongelar em água é que o produto absorva água e perca sabor. Quando se trata de pescados inteiros o método é satisfatório.
- Descongelamento por contato duplo - Blocos de pescados são descongelados entre placas metálicas em um equipamento similar ao do congelamento. O líquido que circula através das placas proporciona o calor necessário para o descongelamento.
- Descongelamento dielétrico - As amostras passam entre placas nas quais se aplica uma voltagem alternada de alta frequência. A energia requerida é absorvida cada vez que a voltagem se reverte, gerando calor dentro do bloco.
- Descongelamento por resistência elétrica - Este método utiliza o mesmo princípio do anterior, isto é, calor gerado por corrente elétrica.
- Descongelamento por microondas - Radiação produzida a frequências muito elevadas, da ordem de três milhões de ciclos por segundos. O calor é levado para o interior do pescado por microondas. O inconveniente deste método é que para pescados mais espessos as camadas exteriores se aquecem mais que as interiores.

De acordo com BURGESS *et al.* (1987) é impossível dizer qual o melhor método, já que depende de vários fatores entre os quais tipo de produto e forma que foi congelado. O descongelamento influe na qualidade final do produto, e a escolha do método de descongelamento depende em parte do uso ao qual é destinado o pescado (SOUDAN, 1965).

1.12 - Utilização industrial do pescado congelado

O principal interesse do congelamento é permitir a utilização durante todo o ano de espécies onde a pesca é sazonal. Aqui se incluem principalmente as indústrias de transformação como a de conservas e defumação.

De acordo com MORAIS *et al.* (1979) a indústria de conservas trabalha com a incerteza da captura da matéria-prima o que causa uma instabilidade na produção. Porém os industriais resistem à implantação de um sistema interno de regularização de entrada de matéria-prima com estocagem em câmara frigorífica para utilização no período de escassez do peixe “in natura”. Eles alegam que o produto frigorificado não propicia a mesma qualidade após processamento. Outros alegam ainda que o baixo custo das conservas não permite grandes investimentos em implantações de unidades frigoríficas e sua manutenção.

De acordo com CRÉPEY e MAIREY (1969) a utilização de peixe congelado como matéria-prima para a indústria de conserva apresenta alguns problemas entre os quais o descongelamento. Dentre os principais problemas tem-se a heterogeneidade estrutural dos blocos de peixes congelados. A obtenção de um descongelamento rápido é primordial para limitar os riscos de alteração e contaminação. Com relação à sardinha, o principal problema é em razão de sua fragilidade e da necessidade de evisceração antes do processo de conserva.

A combinação de duas ou mais técnicas de preservação aumenta o tempo de vida útil do produto. O uso de defumação em combinação com o congelamento é um método atrativo de preservação que diversifica o tipo de produto disponível ao consumidor. Para um produto como a sardinha que apresenta uma variação de composição sazonal, o uso do congelamento antes de processamento permite o fornecimento de matéria-prima com as mesmas características de composição, durante um maior período do ano (BELTRÁN e MORAL, 1991).

Conforme SOUDAN (1965) o uso de sardinha congelada para produção de conservas é difícil devido a sua tendência a se oxidar. A oxidação pode ser diminuída por glazeamento e por um banho de alginato. Durante a secagem e cozimento, a sardinha congelada deve ser tratada a temperaturas mais baixas que de costume, pois ela retém mal a água e desseca facilmente.

MORAIS *et al.* (1979) avaliaram a qualidade de conservas de sardinha, elaboradas a partir de matéria-prima congelada e estocada a baixa temperatura. O lote de sardinha foi dividido em dois. Um deles foi congelado em túnel a -40°C , por 4h e após, estocados a -20°C por 30 dias. O outro lote foi processado imediatamente. Por testes organolépticos os autores verificaram que a sardinha congelada, em relação a sardinha fresca, facilita a penetração do sal. A textura da sardinha congelada processada foi considerada levemente rija e seca, e a cor do músculo mais escura e avermelhada, comparando-se com a sardinha fresca.

BELTRÁN e MORAL (1991) avaliaram as alterações durante o armazenamento de filés de sardinha defumados, preparados a partir de sardinhas que foram congeladas e armazenadas a -18°C por 3 e 6 meses (sardinhas com alto teor de gordura foram armazenadas por 3 meses e com baixo teor por 3 e 6 meses). O amolecimento foi o fator mais afetado no produto defumado feito da sardinha armazenada por 3 meses ou com alto teor de gordura. Por outro lado a rancidez foi o fator limitante da vida de prateleira do produto defumado preparado a partir de sardinha com baixo teor de gordura. No produto

preparado com a sardinha armazenada por 6 meses o nível de oxidação da matéria-prima foi o fator mais importante na vida de prateleira do produto.

Na defumação de pescado uma das dificuldades, quando o peixe fresco é substituído por um peixe congelado, é obter o brilho dourado característico do defumado. O brilho do lado da pele é devido a um constituinte das escamas, a guanina, que não é afetada pelo congelamento; do lado da carne, é resultante da formação de um tipo de verniz, proveniente do dessecamento da miosina, solubilizada durante a salmouragem que precede a defumação. O aspecto brilhante é obtido somente com um pescado congelado que se encontre pouco desnaturado (SOUDAN, 1965).

De acordo com MORAIS *et al.* (1979) o peixe congelado imediatamente depois da captura, e depois descongelado, processado e recongelado, apresenta-se de melhor qualidade do que se ele tivesse sido mantido em gelo durante uma semana ou duas, antes do processamento.

SOUDAN (1965) conclui que o peixe bem congelado pode ser utilizado tão bem quanto o peixe fresco, podendo ser usado em conservas, defumação ou seco sem modificações importantes. E ainda o congelamento pode ser um meio cômodo de estabilizar por um tempo limitado as preparações feitas a partir de peixe fresco.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Preparo das amostras

As sardinhas (*Sardina pilchardus*) utilizadas nos experimentos foram adquiridas no porto de Sète-França em maio de 99, logo após a captura, e transportadas ao laboratório do CIRAD (Montpellier - França) em caixas isotérmicas contendo gelo em escamas. No laboratório foram mantidas a 4,5°C. Devido à grande quantidade de amostras, e portanto demanda de mão de obra, a filetagem e congelamento só puderam ser feitos no dia seguinte.

Após a filetagem manual, os filés foram lavados em água corrente para remoção de restos de sangue e vísceras que poderiam contribuir para a deterioração do pescado. Após lavagem os filés foram secos em papel absorvente para retirada do excesso de umidade.

Foi realizado uma caracterização da amostra em relação à massa, tamanho e espessura dos filés, utilizando para isso 50 amostras. Uma determinação do teor de sal, umidade e matéria graxa foi realizada com três repetições. Os valores são apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Caracterização da matéria-prima utilizada no congelamento

	massa (g)	tamanho (cm)	espessura (cm)	umidade (g/100g)	teor de sal (g/100g)	matéria graxa (b.u.) (g/100g)
média	7,94	9,90	0,50	71,00	0,20	11,76
desvio padrão	1,83	0,71	0,09	1,01	0,01	1.05
mínimo	4,46	8,30	0,40	69,92	0,17	10.80
máximo	12,54	11,30	0,80	71,91	0,22	12.92

2.2 - Preparo da solução

A solução de congelamento utilizada foi uma salmoura a -20°C ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$), a qual foi preparada dissolvendo-se completamente NaCl de qualidade comercial em água deionizada, numa concentração de 23% (p/p). Uma razão mássica líquido/sólido de 20/1 foi utilizada para evitar variação de temperatura e concentração da solução durante o processo. A salmoura foi agitada com ajuda de um agitador mecânico.

A solução foi colocada em um recipiente plástico de capacidade acima de 50 litros e este em um refrigerador horizontal de temperatura controlável, e deixada até atingir a temperatura desejada.

2.3 - Congelamento

Dois diferentes métodos de congelamento foram utilizados: congelamento por imersão em salmoura (durante 10 minutos e 2 horas) e congelamento em câmara frigorífica.

2.3.1 - Congelamento por imersão

Após filetagem as amostras foram colocadas em uma caixa de aço inoxidável, com perfuração suficiente para permitir livre passagem da solução sobre os filés, de tampa removível e com haste na parte superior para facilitar manuseio. Parte das amostras foi deixada na solução de congelamento durante 10 minutos, tempo o bastante para o equilíbrio térmico ser atingido, como pode ser verificado pelas Figuras A1.1 e A1.2, do Apêndice 1, onde mostram que o equilíbrio térmico foi alcançado após 7 minutos de imersão. Uma outra parte permaneceu na solução por um período de 2 horas, tempo suficiente para haver uma penetração secundária de sal (penetração que ocorre após o congelamento das camadas externas do peixe). Medidas de temperatura com termopares foram realizadas

posteriormente evitando assim manipulação excessiva durante o processamento. Após o congelamento os filés foram passados rapidamente em papel absorvente para retirada do excesso da solução da superfície, em seguida foram colocados em sacos de polietileno, fechados a vácuo e estocados em câmara frigorífica a -20°C . As amostras foram pesadas antes e após congelamento para cálculo de rendimento, perda de água e ganho de sal.

2.3.2 - Congelamento em câmara frigorífica

Para o congelamento por ar frio os filés foram colocados em sacos plásticos, dispostos sem sobreposição, fechados a vácuo, e congelados em câmara frigorífica a -20°C . As amostras congeladas foram estocadas na mesma câmara. Esse processamento foi utilizado como método de comparação. Pesagens foram realizadas antes e após congelamento para cálculo de rendimento, perda de água e ganho de sal.

2.4 - Descongelamento

Após o período de estocagem as amostras foram descongeladas a fim de serem analisadas, ou ainda, de passarem pelo processo de marinagem ($t = 0$ e $t = 1$ mês). O método de descongelamento utilizado foi o de colocar os sacos plásticos com amostras em água corrente a temperatura ambiente por 5 minutos.

Após descongelamento as amostras foram lavadas por 15 segundos em água deionizada à temperatura ambiente para retirada do sal da superfície da amostra e secas em papel absorvente para retirada do excesso de umidade.

2.5 - Cinética térmica e mássica

Experimentos envolvendo medidas térmicas e mássicas foram realizados separadamente para evitar alterações de transferência de massa.

Para avaliar o tempo de equilíbrio térmico, amostras foram deixadas na solução de congelamento até atingirem o equilíbrio com a solução. A medida da temperatura foi realizada utilizando termopares tipo T colocados um no centro do filé, e um outro deixado dentro da solução de congelamento. Para evitar a saída do termopar, o mesmo foi fixado com um fio flexível e a perfuração fechada com silicone para impedir entrada da solução na amostra. Foram realizadas 10 repetições para confirmação do tempo de equilíbrio térmico. Os dados de temperatura foram registrados com a ajuda de uma central de aquisição de dados de temperatura (CR10 KD Campbell). As curvas tempo-temperatura obtidas foram usadas para estabelecer o equilíbrio térmico.

Para o estudo cinético de ganho de massa, 5 filés foram colocados em recipientes de vidro contendo salmoura a -20°C (razão mássica filé/solução de 1/20), e estes em um freezer vertical de temperatura controlável. Uma tela removível, suspensa por uma haste, foi colocada sobre os filés para garantir que os mesmos permanecessem imersos na solução.

A intervalos de tempos variados 1 recipiente contendo 5 filés era retirado do freezer, e os filés lavados rapidamente em água deionizada à temperatura ambiente, e secos em papel absorventes para retirada do excesso de umidade. Em seguida eram realizadas as determinações dos teores de sal e umidade. Pesagens foram feitas antes e após congelamento para cálculo de rendimento e determinações de perda de água e ganho de sal durante o processo.

A perda de água (PA) e o ganho de sal (GS), expressos em g por 100g de produto, são dados pelas expressões (1) e (2), respectivamente (BOHUON, 1995).

$$PA = \omega_e(0) - \omega_e(t) \left(\frac{m(t)}{m(0)} \right) \quad (1)$$

onde:

$\omega_e(0)$ = umidade, base úmida, no tempo 0

$\omega_e(t)$ = umidade, base úmida, no tempo t

$m(0)$ = massa da amostra no tempo 0

$m(t)$ = massa da amostra no tempo t

$$GS = \omega_{NaCl}(t) \frac{m(t)}{m(0)} - \omega_{NaCl}(0) \quad (2)$$

onde:

$\omega_{NaCl}(0)$ = teor de sal, base úmida, no tempo 0

$\omega_{NaCl}(t)$ = teor de sal, base úmida, no tempo t

2.6 - Análises físico-químicas

As análises das amostras congeladas foram realizadas nos tempos $t = 0$ e após 1, 2 e 3 meses de estocagem a -20°C . Com amostras escolhidas de maneira aleatória foram efetuadas as seguintes análises: umidade, sal, pH, exsudação, capacidade de retenção de água, cor, índice de peróxidos. As determinações de índice K (ou valor de K) e concentração de histamina foram realizadas nos tempos $t = 0$ e após 3 meses de estocagem.

2.6.1 - Determinação de umidade

A umidade foi determinada após secagem em estufa de aproximadamente 10 g da amostra a 104°C até peso constante. Após este período a amostra é colocada em dessecador pra evitar retomada de umidade durante o resfriamento (AFNOR, 1968). A umidade é expressa em g/100g do produto.

2.6.2 - Determinação do teor de sal

O teor de sal é aproximado pela determinação da concentração de íons cloretos livres. Uma amostra de 0,8 a 2g é pesada à qual se adiciona 50 ml de ácido nítrico a 0,3 N. A mistura é agitada por duas horas e após deixada em repouso para decantação das partículas em suspensão. Uma titulação potenciométrica é realizada (clorômetro CORNING 926). A concentração de NaCl da amostra é calculada a partir da concentração em íons cloreto (conforme metodologia descrita em BOHUON, 1995). O resultado é expresso em g de NaCl/100 g de amostra.

$$\text{Teor em sal} = 1,648 \times 10^{-4} \times (v \times R)/m \quad (3)$$

onde:

v = volume da solução de HNO₃ (50 ml)

R = resposta do clorômetro (mg/l de íons cloretos)

m = massa de amostra (g)

2.6.3 - Determinação do pH

A determinação do pH foi realizada acrescentando-se 50 ml de água destilada a 5 g de triturado de amostras o qual foi agitado por 2 minutos. A leitura foi feita com um pH-metro Bioblock Scientific digital (AFNOR, 1970).

2.6.4 - Taxa de exsudação durante o descongelamento

Cada amostra (2 filés inteiros congelados) foi pesada e colocada sobre um absorvente, tipo Spontex (mistura viscosa e sintético), de espessura 0,25 cm. O absorvente foi desidratado previamente em estufa (104°C/24h) e tarado. As amostras com os absorventes foram acondicionadas a vácuo parcial em saco plástico. O descongelamento foi feito sobre água corrente durante 5 minutos. A taxa de exsudação é obtida pela pesagem do absorvente após descongelamento e após passagem em estufa por 24h, e calculado pela equação (4). O resultado é expresso em g de água exsudada/100g de amostra

$$X_e = \frac{\text{água exsudada}}{100\text{g amostra}} \quad (4)$$

onde:

água exsudada = $Ma_h - Ma_s$

Ma_h = massa do absorvente úmido (após descongelamento)

Ma_s = massa do absorvente seco (após estufa)

2.6.5 - Taxa de exsudação durante o cozimento

As amostras foram descongeladas colocando-se os sacos plásticos com amostras (sem absorvente) em água corrente à temperatura ambiente por 5 minutos. Em seguida as amostras foram colocadas sobre o absorvente previamente desidratado, acondicionadas a vácuo e cozidas em banho maria (100°C/5min.). A taxa de exsudação é dada pela pesagem do absorvente após cozimento e após passagem em estufa por 24h, e calculado pela mesma expressão (equação 4), sendo Ma_h a massa do absorvente úmido, após cozimento. O resultado é expresso em g de água exsudada/100g de amostra

2.6.6 - Capacidade de Retenção de Água - CRA

Para a determinação da CRA a amostra foi descongelada como descrito no item 2.4, em seguida foi triturada e aproximadamente 7g foram colocadas sobre o absorvente previamente desidratado (foram utilizadas 3 camadas de absorventes). Após uma centrifugação à 4500 rpm/10 min, a capacidade de retenção de água foi determinada pesando-se o absorvente após centrifugação e após passagem em estufa por 24h, e calculada pela equação (5). O resultado é expresso em g de água /100g de água inicial.

$$CRA = \frac{\text{massa de água residual}}{100\text{g de água inicial}} = \frac{\text{água inicial} - \text{água exsudada}}{100\text{g de água inicial}} \quad (5)$$

com

$$\text{Água inicial} = H_i \times M_p$$

$$\text{Água exsudada} = M_{a_h} - M_{a_s}$$

onde:

H_i = umidade inicial da amostra, base úmida

M_p = massa da amostra

M_{a_h} = massa do absorvente úmido (após centrifugação)

M_{a_s} = massa do absorvente seco (após estufa)

Com o intuito de se avaliar o efeito do sal e do tempo de congelamento da amostra na capacidade de retenção de água foram realizados testes separando os efeitos térmico e mássico. Inicialmente foi feito um congelamento das amostras por imersão, mas sem contato direto com a solução de congelamento, evitando-se assim o fenômeno de transferência de massa. Para isso 5 filés foram colocados em sacos plásticos, fechados a

vácuo, e imersos na solução de congelamento. A intervalos de tempo variados os sacos contendo as amostras foram retirados da solução e realizada a determinação da CRA.

Para analisar a influência do efeito mássico, amostras foram congeladas por imersão a -20°C , sem contato com a solução de congelamento, durante 10 minutos. Em seguida as amostras foram descongeladas, trituradas, e adicionadas diferentes concentrações de sal. As amostras foram deixadas em repouso durante 30 minutos e após, foi realizada a determinação da CRA.

2.6.7 - Cor

Para a determinação da cor foi utilizado o método instrumental proposto pela "International Commission on Illumination (CIE)", o qual transforma as informações em três componentes: L^* , a^* e b^* , onde L^* representa a luminosidade, a^* cores vermelho-verde e b^* as cores amarelo-azul. O equipamento utilizado foi o Minolta Chroma Meter (model CR 100).

Para as análises colorimétricas foi retirada a pele das amostras que foram trituradas e colocadas em placas de Petri. As placas foram colocadas em sacos plásticos e fechadas a vácuo para retiradas de bolhas de ar presentes na placa. As medidas foram feitas no centro e nas extremidades da placa, um número de cinco, e determinada a média entre elas.

2.6.8 - Índice de peróxidos

O índice de peróxidos é uma medida da oxidação dos lipídios, podendo oxidar o iodeto de potássio em presença de ácido e clorofórmio. O iodo liberado é titulado por uma solução aquosa de tiosulfato de sódio. O índice de peróxidos é expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de matéria graxa (AFNOR, 1996). A extração

dos lipídios foi realizada utilizando um método de extração a frio derivado do método de Folch.

2.6.9 - Índice K

O índice K (ou valor de K) é determinado pelo método colorimétrico (TRANSIA, 1995a) usando um papel indicador contendo duas bandas correspondendo respectivamente a avaliação de inosina + hipoxantina (A) e IMP (B). Uma amostra entre 0,2 e 0,5 g é homogeneizada com 5 ml da solução tampão. O papel é imerso na suspensão e em seguida colocado em câmara escura à temperatura ambiente por 10 a 15 minutos. As cores das bandas A e B são então comparadas com aquelas do padrão para determinar o correspondente valor de K.

2.6.10 - Histamina

Para análise de histamina, a técnica imunoenzimática escolhida é a competição (TRANSIA, 1995b). A histamina livre (padrão ou amostra) e a histamina conjugada a uma enzima (a peroxidase) entram em competição pelos locais de reconhecimento de anticorpos anti-histamina fixos nas paredes dos tubos de detecção. Após revelação colorimétrica, a intensidade da coloração da mistura reacional “amostra” é inversamente proporcional ao teor em histamina dessa amostra. A absorção dessa mistura é medida em um fotômetro e comparada com aquelas dos padrões negativo e positivo. A concentração de histamina é dada em ppm.

2.7 - Análise estatística

A análise de variância e teste de Tukey, para análise de médias, foram realizados utilizando o software SAS (Statistic Analysis System) 6.11. Diferenças foram aceitas como significativas quando $p < 0,05$.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Definição dos produtos

Os produtos congelados pelos diferentes métodos foram definidos da seguinte maneira:

- 1 - Produto congelado em câmara frigorífica
- 2 - Produto congelado em salmoura durante 10 minutos
- 3 - Produto congelado em salmoura durante 2 horas

3.2 - Cinética térmica e mássica

As Figuras 1.4 e 1.5 apresentam as curvas obtidas para alcançar o equilíbrio térmico e mássico. Pode-se observar que o equilíbrio térmico foi atingido em um intervalo de aproximadamente 3 horas, com as amostras congeladas em câmara frigorífica, e 7 minutos, com as amostras que foram congeladas em salmoura (Figura 1.4). Os valores de tempo e temperatura obtidos são mostrados nas Tabelas A3.2 e A3.3 do Apêndice 3.

Quanto ao equilíbrio mássico pode-se constatar, pela Figura 1.5, que os filés congelados por imersão continuam a ganhar sal mesmo após o congelamento, o que é conhecido como penetração secundária de sal (HOLSTON e POTTINGER, 1954, e LUCAS e RAOULT-WACK, 1996). O ganho de sal, expresso em g/100g de produto, foi calculado através da equação (2) do item 2.5 do Material e Métodos.

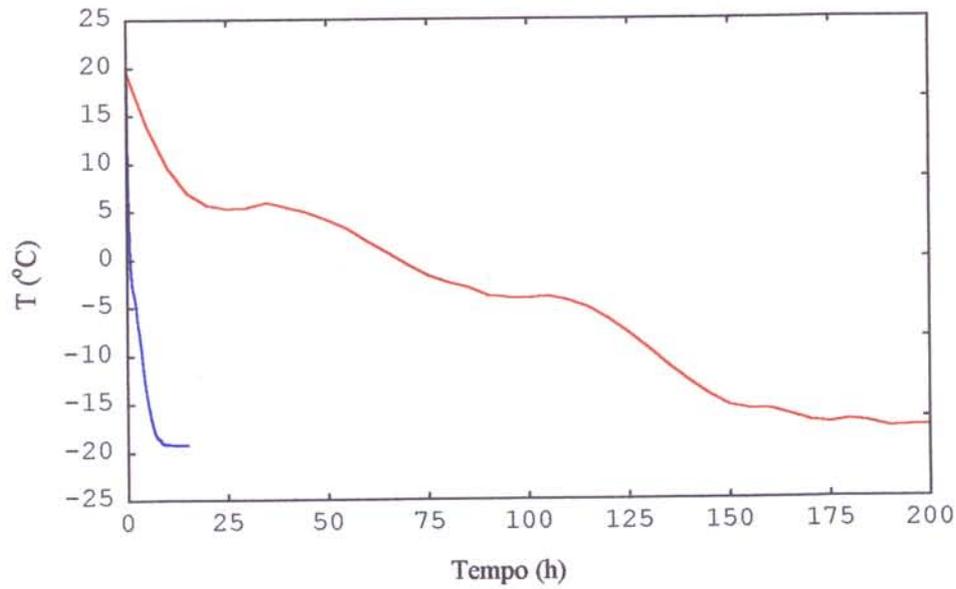


Figura 1.4 - Variação da temperatura em função do tempo de congelamento das amostras congeladas em câmara frigorífica a -20°C (—), e por imersão em solução de NaCl 23% a -20°C (—).

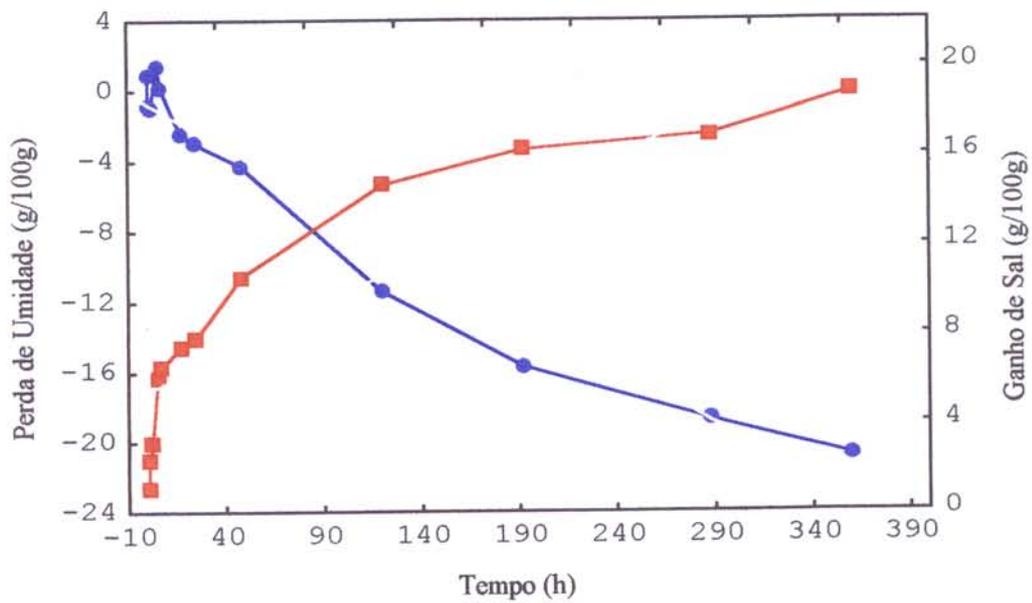


Figura 1.5 - Perda de umidade (●) e ganho de sal (■) em função do tempo de imersão das amostras congeladas por imersão em solução de NaCl 23% a -20°C .

O ganho de sal é mais acentuado nas primeiras horas de imersão, alcançando um ganho de 2,3% após 1 hora, 7,8% após 1 dia e 18,8% após 15 dias de imersão (Tabela 1.2). Verificou-se que embora reduzido, mesmo após 15 dias de imersão, ainda ocorre uma variação de ganho de sal pelo produto.

Foi observado com as amostras congeladas por RCPI que após 10 minutos de imersão (equilíbrio térmico alcançado) os níveis de perda de umidade eram baixos (< 1%). Após 1 hora foi verificado que a amostra começa a ganhar umidade, o que aumenta com o tempo de imersão, chegando a valores acima de 20% após 15 dias (os valores negativos de perda de água, apresentados na Tabela 1.3, mostram um ganho de umidade durante o congelamento por imersão). Um comportamento semelhante foi observado por NEVES FILHO (1978) trabalhando com resfriamento de frangos por imersão. O autor verificou um aumento de ganho de peso de 12,1% com tempo de permanência no resfriador de 22,2 min. A temperatura da água inicial era de 3,8°C e a temperatura final do produto foi de 11,0°C. A perda de umidade (g/100g de produto), foi calculado pela equação (1) do item 2.5 de Material e Métodos.

Um descongelamento superficial das amostras foi observado após 3 horas de imersão, devido provavelmente à penetração do sal, o que está de acordo com resultados prévios (HOLSTON e POTTINGER, 1954, e LUCAS e RAOULT-WACK, 1996). Este descongelamento foi caracterizado por um amolecimento das camadas superficiais do filé.

Tabela 1.3 - Efeito do prolongado tempo de imersão de filés de sardinha em salmoura de NaCl (23%) a -20°C

Umidade (0) = 71,37 g/100g

Teor de sal (0) = 0,20 g/100g

Tempo de imersão	massa (0) (g)	massa (t) (g)	umidade (t) (g/100g)	teor de sal (t) (g/100)	perda de umidade (g/100g)	ganho de sal (g/100g)
10 min	53,56	54,14	69,66	1,29	0,96	1,10
1 hora	53,63	55,5	69,75	2,46	-0,81	2,35
2 horas	50,5	52,52	69,51	3,15	-0,92	3,08
5 horas	49,55	51,84	66,87	5,96	1,41	6,04
7 horas	51,92	55,5	66,6	6,33	0,18	6,57
17 horas	62,49	69,8	65,66	6,84	-2,39	7,44
1 dia	60,42	67,87	65,5	7,09	-2,92	7,76
2 dias	63,03	73,22	65,12	9,26	-4,28	10,56
5 dias	62,04	79,14	64,88	11,65	-11,39	14,66
8 dias	75,56	100,2	65,65	12,38	-15,69	16,22
12 dias	68,47	90,76	67,96	12,89	-18,71	16,89
15 dias	65,38	95,01	68,22	13,73	-20,77	18,75

A Figura 1.6 apresenta os valores de teor de sal e umidade obtidos com as amostras que foram deixadas na solução de congelamento por diferentes tempos. Pode-se observar que o teor de sal aumenta com o tempo de imersão. A umidade da amostra é reduzida com o tempo de imersão, porém volta a aumentar após 8 dias de imersão. Os valores de teor de sal e umidade são mostrados na Tabela 1.3.

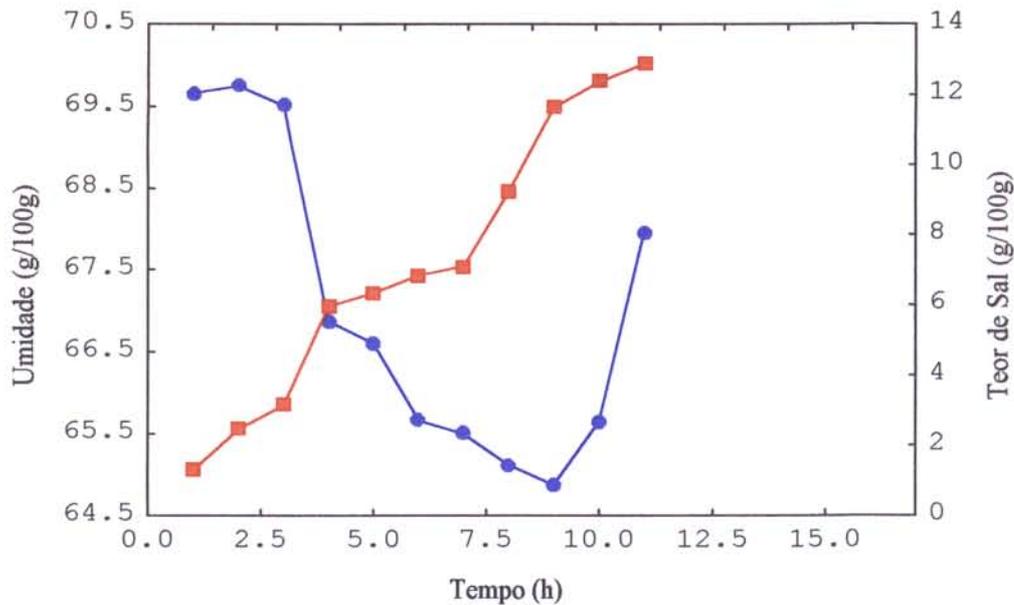


Figura 1.6 - Teor de sal (■) e umidade (●) dos filés de sardinhas congelados em salmoura de NaCl 23% a -20°C a diferentes tempos de imersão.

3.3 - Perda de água e ganho de sal durante o congelamento

A Tabela 1.4 apresenta a perda de umidade e ganho de sal durante os diferentes processos de congelamento. Observou-se uma perda de umidade da amostra congelada em câmara frigorífica de 2,0%, enquanto as amostras congeladas por RCPI apresentaram um pequeno ganho de umidade de 0,4 e 1,5% para 10 min e 2 h, respectivamente. Os valores negativos de perda de água na Tabela 1.4 representam um ganho de umidade com o tempo de imersão.

Em relação ao ganho de sal, como era de se esperar, não houve variação para a amostra congelada em câmara frigorífica, a qual foi congelada sem imersão em salmoura. Para as amostras congeladas por RCPI verificou-se um ganho de sal com o tempo de imersão de 2,7 e 5,2% para 10 min e 2h, respectivamente.

Tabela 1.4 - Perda de água e ganho de sal durante o congelamento

amostra congelada	perda de água (g/100g)	ganho de sal (g/100g)
câmara frigorífica	2,0	0,0
imersão 10 minutos	-0,4	2,7
imersão 2 horas	-1,5	5,2

3.4 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem

A variação do teor de sal, umidade e pH apresentados pelas amostras durante o tempo de estocagem são apresentados na Tabela 1.5.

O alto valor do teor de sal das amostras congeladas por imersão após 1, 2 e 3 meses de estocagem é devido provavelmente a uma penetração do sal no produto durante a estocagem, já que os mesmos não foram lavados (para retirada do sal da superfície) logo após o congelamento, mas sim antes de serem realizadas as análises. De acordo com ALMY e FIELD (1921) quando um bloco de gelo é imerso por 2 h em uma salmoura resfriada a seu ponto de congelamento, o sal pode entrar no gelo das camadas externas para o centro do bloco mesmo após remoção da salmoura e enquanto permanecer em ar a uma temperatura igual à temperatura da salmoura.

Quando foram analisadas as amostras durante a estocagem, não foi verificada variação significativa do teor de sal para a amostra congelada em câmara frigorífica. Para as amostras congeladas em salmoura houve um aumento do teor de sal no terceiro mês de estocagem. Todas as amostras apresentaram uma diminuição do teor de água durante a estocagem, atingindo cerca de 3% a menos no terceiro mês.

Tabela 1.5 - Variação do teor de sal, umidade e pH com o tempo de estocagem

amostra	t = 0	1 mês	2 meses	3 meses
teor de sal (g/100g)				
câmara frigorífica	0,20 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,18 ± 0,02
imersão 10 minutos	2,75 ± 0,10	3,55 ± 0,04	3,32 ± 0,06	3,84 ± 0,15
imersão 2 horas	4,96 ± 0,12	5,33 ± 0,13	5,24 ± 0,13	5,75 ± 0,29
umidade (g/100g)				
câmara frigorífica	71,00 ± 1,01	69,53 ± 0,44	69,05 ± 0,76	68,89 ± 1,11
imersão 10 minutos	72,37 ± 0,08	70,08 ± 0,08	70,34 ± 0,36	70,04 ± 0,08
imersão 2 horas	68,20 ± 0,18	68,21 ± 0,07	68,62 ± 0,25	66,69 ± 0,92
pH				
câmara frigorífica	6,14 ± 0,02	6,16 ± 0,02	6,17 ± 0,01	6,32 ± 0,01
imersão 10 minutos	6,07 ± 0,01	6,15 ± 0,01	6,16 ± 0,01	6,31 ± 0,03
imersão 2 horas	6,06 ± 0,01	6,14 ± 0,00	6,21 ± 0,01	6,30 ± 0,01

± (desvio padrão)

Para todas as amostras foi verificado um aumento de pH com o tempo de estocagem, sendo que a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou um aumento do primeiro para o terceiro mês de 2,81% em relação ao valor inicial e amostras congeladas por imersão tiveram um aumento de cerca de 3,8%. Ao estudar o efeito do congelamento e da estabilidade de sardinha durante a armazenagem, NUNES *et al.* (1987) também verificaram um aumento de pH durante a estocagem.

3.5 - Variação da cor durante a estocagem

Foram realizados testes de análise de cor do produto congelado em salmoura a -20°C durante 10 minutos. Uma parte das amostras foi descongelada e deixada à temperatura ambiente por 4 horas, uma outra foi descongelada, salgada (colocado sal na superfície dos filés) e deixada à temperatura ambiente por 4 horas. Uma terceira parte foi utilizada para se fazer a medida da cor logo após o descongelamento. Não foi verificada diferença significativa entre as amostras. Os valores encontrados com estes testes são mostrados na Tabela A1.4, do Apêndice 1.

Na Tabela 1.6 encontram-se os resultados das análises colorimétricas obtidos pelo método instrumental, para os três processos de congelamento, durante os 3 meses de estocagem. A análise dos resultados é realizada através de um gráfico de variação de cor que tem eixos de coordenadas que variam de -60 a $+60$, sendo as cores vermelho (a^* negativo) e verde (a^* positivo) encontradas no eixo X, e amarelo (b^* negativo) e azul (b^* positivo) no eixo Y. Não foi observada variação de cor entre as amostras, nem durante a estocagem, em nenhum dos produtos. As diferenças verificadas entre os valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* apresentados na Tabela 1.6, não são suficientes para mostrar diferença de cor entre as amostras.

Tabela 1.6 - Variação da cor dos produtos congelados durante a estocagem

tempo	L*	a*	b*
Congelamento em câmara frigorífica			
t = 0	38,03 ± 1,09	2,94 ± 0,22	-1,82 ± 0,37
1 mês	41,66 ± 0,45	4,71 ± 0,50	3,08 ± 0,41
2 meses	37,06 ± 1,55	3,42 ± 0,69	-0,37 ± 0,52
3 meses	38,65 ± 2,18	3,18 ± 0,77	-0,08 ± 1,14
Congelamento em salmoura durante 10 minutos			
t = 0	44,57 ± 0,69	2,01 ± 0,58	-0,27 ± 0,26
1 mês	42,28 ± 0,94	2,55 ± 0,32	1,79 ± 0,32
2 meses	39,23 ± 1,91	2,79 ± 0,48	0,68 ± 0,32
3 meses	41,99 ± 0,52	2,51 ± 0,36	0,54 ± 0,65
Congelamento em salmoura durante 2 horas			
t = 0	43,07 ± 0,31	2,69 ± 0,24	-0,87 ± 0,35
1 mês	41,16 ± 0,70	2,38 ± 0,38	0,35 ± 0,52
2 meses	40,63 ± 0,57	3,32 ± 0,66	0,51 ± 0,56
3 meses	44,22 ± 0,70	2,06 ± 0,28	-0,39 ± 0,66

± (desvio padrão)

3.6 - CRA e Exsudação durante a estocagem

Os primeiros ensaios de exsudação foram feitos colocando as amostras sobre tela em um recipiente de vidro fechado hermeticamente e deixadas sob refrigeração (2,5°C). As amostras foram pesadas antes e após 16 e 25 horas, e ainda após 4 dias. A quantidade de líquido exsudado é dada na Tabela A1.2 do Apêndice 1.

Com este método, levando-se em conta a lentidão, era difícil distinguir a exsudação da evaporação. E ainda, o produto sofre evolução bioquímica e microbiológica durante a estocagem. Sendo assim decidiu-se empregar o método apresentado por CHOUROT

(1996), onde se utiliza absorventes do tipo Spontex para quantificar a exsudação. Os resultados obtidos com os testes, utilizando esse método são apresentados na Tabela A1.3 do Apêndice 1.

A Tabela 1.7 apresenta os valores de Capacidade de Retenção de Água (CRA) e exsudação durante descongelamento e cozimento das amostras no tempo $t = 0$ e durante os três meses de estocagem, utilizando absorventes previamente desidratados. Os dados foram calculados através das equações (4) e (5) dos itens 2.6.4 e 2.6.6 de Material e Métodos.

Os produtos congelados por RCPI apresentaram maior capacidade de retenção de água que o produto congelado em câmara frigorífica. A amostra congelada em salmoura por 2 horas apresentou maior CRA que a amostra congelada em salmoura por 10 minutos (as quais apresentam, inicialmente, 4,96 e 2,75% de sal, respectivamente), exceto após três meses de estocagem. Esta diferença de capacidade de retenção de água se deu, provavelmente, devido às diferentes concentrações de sal entre as amostras. Como pode ser visto pelo item 3.6.1, à baixas concentrações de sal, a CRA aumenta com o aumento de teor de sal.

A capacidade de retenção de água diminuiu após três meses de estocagem para todos os produtos, sendo uma diminuição do primeiro para o terceiro mês de 40,3%, 25,6% e 36,7% para as amostras congeladas em câmara frigorífica, imersão durante 10 minutos e 2 horas, respectivamente.

A exsudação durante o cozimento do produto congelado em câmara frigorífica é mais forte que para os produtos congelados por RCPI. Comportamento esse contrário ao da CRA, como já era de se esperar. Quando analisadas as amostras durante a estocagem pode-se verificar que a amostra congelada em câmara frigorífica não apresentou variação significativa de quantidade de exsudado durante a estocagem. Para as amostras congeladas por imersão verificou-se uma diminuição com o tempo de estocagem, sendo que a amostra que permaneceu na solução por 10 minutos apresentou uma diminuição da quantidade de

exsudado de 38,7% do primeiro para o terceiro mês de estocagem, e a que permaneceu 2 horas apresentou uma redução de 28,9%.

Tabela 1.7 - Variação da CRA e da exsudação durante o cozimento e descongelamento, com o tempo de estocagem

amostra	t = 0	1 mês	2 meses	3 meses
CRA				
câmara frigorífica	81,13 ± 2,81	70,51 ± 6,23	68,02 ± 1,39	48,40 ± 1,37
imersão 10 minutos	85,67 ± 0,53	71,98 ± 2,78	82,76 ± 1,18	63,76 ± 2,65
imersão 2 horas	86,81 ± 0,79	81,33 ± 0,27	88,36 ± 1,84	55,63 ± 4,38
Exsudação durante o cozimento				
câmara frigorífica	30,17 ± 1,74	27,34 ± 2,68	27,28 ± 1,63	31,71 ± 2,09
imersão 10 minutos	30,22 ± 3,25	25,44 ± 1,16	15,50 ± 0,44	18,53 ± 1,86
imersão 2 horas	25,02 ± 3,15	26,46 ± 0,79	12,09 ± 2,83	19,43 ± 5,00
Exsudação durante o descongelamento				
câmara frigorífica	16,35 ± 2,00	17,12 ± 1,00	18,37 ± 4,84	18,99 ± 6,27
imersão 10 minutos	8,91 ± 1,13	14,28 ± 1,63	8,32 ± 2,27	14,00 ± 2,00
imersão 2 horas	7,90 ± 2,40	11,57 ± 1,43	5,34 ± 1,54	10,32 ± 2,62

± (desvio padrão)

Quanto à exsudação durante o descongelamento observou-se o mesmo comportamento que durante o cozimento, ou seja, amostra congelada em câmara frigorífica

apresentando maiores valores do que as amostras congeladas por RCPI, com a amostra congelada em 10 minutos apresentando maior exsudação que a amostra congelada em 2 horas.

3.6.1 - Efeito do sal e tempo de congelamento na CRA

As Tabelas 1.8 e 1.9 apresentam os resultados obtidos com os testes realizados para se avaliar o efeito do sal e do tempo de congelamento na CRA (item 2.6.6 - Materiais e Métodos). Os testes foram realizados com diferentes tempos de congelamento e diferentes concentrações de sal adicionados ao produto. Os resultados apresentados são médias de 5 repetições.

Os dados obtidos com as amostras congeladas a diferentes tempos de imersão não permitem concluir que a CRA é influenciada pelo tempo de congelamento (Tabela 1.8).

Tabela 1.8 - Variação da CRA com o tempo de congelamento

tempo de congelamento	CRA
10 min	71,92 ± 1,45
30 min	75,93 ± 1,47
50 min	70,25 ± 2,34
2,0 h	74,58 ± 2,84
3,0 h	72,31 ± 1,95
5,5 h	67,34 ± 1,08

± (desvio padrão)

Com as amostras congeladas por imersão a -20°C durante 10 minutos, às quais foram adicionadas diferentes concentrações de sal ao produto, verificou-se um aumento acentuado da capacidade de retenção de água a baixas concentrações salinas, o que pode ser observado pela inclinação da curva na Figura 1.7. A concentrações acima de 1% foi atingido o equilíbrio. A partir de concentrações próximas a 4% a CRA começa a decrescer suavemente. De acordo com SAINCLIVIER (1985) a fortes concentrações salinas, os íons entram em concorrência com as moléculas de proteínas pela água presente, e como eles atraem as moléculas de água mais fortemente que as proteínas, essas desidratam levando a uma redução da capacidade de retenção de água. Os valores de CRA a diferentes concentrações de sal são apresentados na Tabela 1.9.

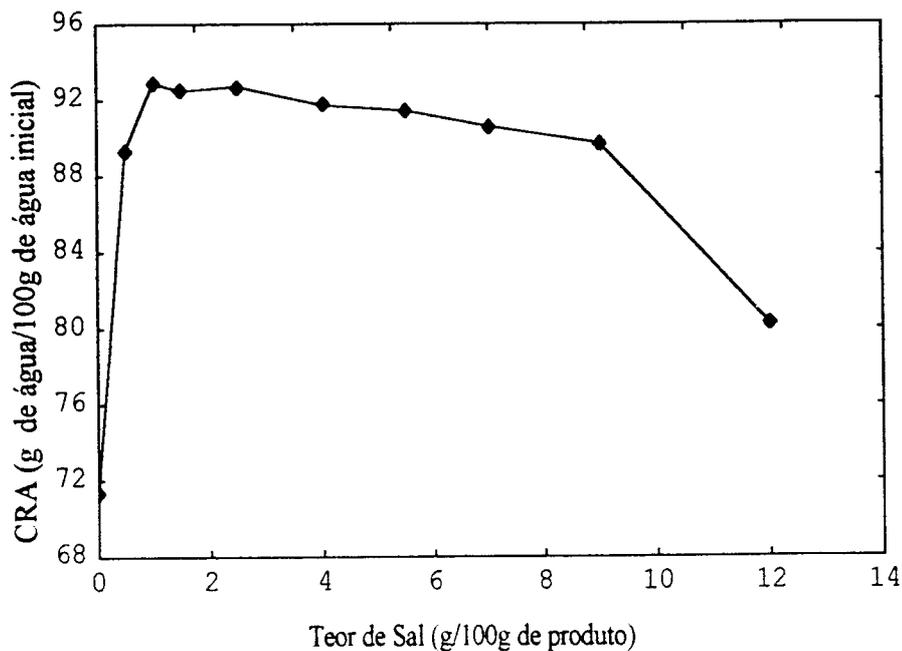


Figura 1.7 - Variação da CRA com a concentração de NaCl adicionado ao produto

Tabela 1.9 - Variação da CRA com a concentração de sal adicionado

quantidade de sal adicionado (%)	CRA
0,0	71,38 ± 0,95
0,5	89,32 ± 1,18
1,0	92,88 ± 0,34
1,5	92,50 ± 0,36
2,5	92,71 ± 0,70
4,0	91,73 ± 0,42
5,5	91,43 ± 0,84
7,0	90,58 ± 0,52
9,0	89,71 ± 0,45
12,0	80,28 ± 2,37

± (desvio padrão)

3.7 - Índice de Peróxidos

Testes foram realizados para avaliar o índice de peróxidos com diferentes amostras. Filés foram estocados a - 20°C, sem imersão, e a extração do óleo e determinações de índice de peróxidos foram feitos após 1, 4, e 12 dias de estocagem. Outros filés foram deixados a 2,5°C e feita a extração do óleo e índice de peróxidos a 1, 4, 9 e 15 dias de estocagem.

Um outro experimento foi realizado para avaliar o índice de peróxidos do óleo previamente extraído do produto. Esse óleo foi deixado à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. A análise do índice de peróxidos foi feita após 1, 5, 9, 15 e 23 dias de estocagem. A Figura A1.3 do Apêndice 1 apresenta os resultados encontrados com estes testes. Pode-se verificar que as amostras deixadas à temperatura positiva apresentaram

maior valor de peróxidos que amostras estocadas a -20°C. Também pode-se verificar que o índice de peróxidos evolui mais rapidamente a temperaturas positivas.

A Tabela 1.10 apresenta os valores de índice de peróxidos do produto obtidos durante a estocagem.

As análises de índice de peróxidos dos produtos congelados só puderam ser feitas após um, dois e três meses de estocagem. No segundo mês (análises feitas sem repetições), todas as amostras apresentaram maiores valores de índice de peróxidos, voltando a decrescer no terceiro mês de estocagem. Comportamento aceitável pois, de acordo com BOBBIO e BOBBIO (1984) durante as fases de rancificação oxidativa o nível de peróxidos cresce rapidamente, chegando a um máximo, devido ao aumento do consumo de oxigênio e volta a diminuir, quando o consumo de oxigênio é estabilizado ou reduzido. As amostras congeladas por RCPI apresentaram maior valor de peróxido que amostra congelada em câmara frigorífica, com exceção para t = 2 meses, onde a amostra congelada em câmara frigorífica apresenta um alto valor de índice de peróxido.

Tabela 1.10 - Índice de peróxidos (meq/kg) do produto estocado após 1, 2 e 3 meses de estocagem

amostra	1 mês	2 meses	3 meses
câmara frigorífica	7,78 ± 3,30	124,7	9,97 ± 3,20
imersão 10 minutos	43,07	175,7	93,43 ± 4,96
imersão 2 horas	44,90 ± 9,60	91,7	62,51 ± 2,25

± (desvio padrão)

3.8 - Índice K e Concentração de Histamina

A Tabela 1.11 apresenta os valores de índice K e concentração de histamina das amostras logo após o congelamento e após 3 meses de estocagem.

As amostras apresentaram menores valores de índice K e concentração de Histamina durante a estocagem, porém com valores que não diferem no frescor da amostra analisada.

Pelos valores de índice K, apresentados na Tabela 1.11, podemos concluir que a amostra se encontra em bom estado de frescor, quando comparamos com valores encontrados na literatura: 28% e 52% para músculo de salmão, após 2 e 10 dias de armazenagem em gelo, respectivamente, e 29% e 70% para branquinha, também após 2 e 10 dias de armazenagem em gelo (MALLE e LE PEZENNEC, 1992).

Tabela 1.11 - índice K (%) e Concentração de Histamina (ppm) logo após congelamento e após 3 meses de estocagem

amostra	[Histamina] após congelamento	[Histamina] após 3 meses de estocagem	Índice K após congelamento	Índice K após 3 meses de estocagem
câmara frigorífica	50-100	0-25	22	11
imersão 10 minutos	25-50	0	25	12
imersão 2 horas	25-50	0-25	25	7

Considerando o valor de 200 ppm como limite de aceitação do teor de histamina, podemos concluir que o consumo ou utilização destes produtos para processamento posterior, não deve apresentar nenhum inconveniente com respeito a intoxicação com

histamina. E ainda, de acordo com YEANNES e CASALES (1995b) a concentrações de histamina em pequenas quantidades é um constituinte natural do corpo, e que uma concentração inferior a 50 ppm é considerado um nível de toxicidade normal.

3.9 - Rendimento

A Figura 1.8 apresenta o rendimento dos processos de congelamento e durante a estocagem, dado pela relação entre a massa final e massa inicial das amostras. Pode-se verificar que as amostras congeladas por RCPI apresentaram maior rendimento tanto durante o congelamento quanto durante a estocagem, 1,08 para 10 minutos e 2 horas e 0,98 para amostra congelada em câmara frigorífica. Isto devido ao ganho de sal e água obtidos pelas amostras durante o congelamento por imersão.

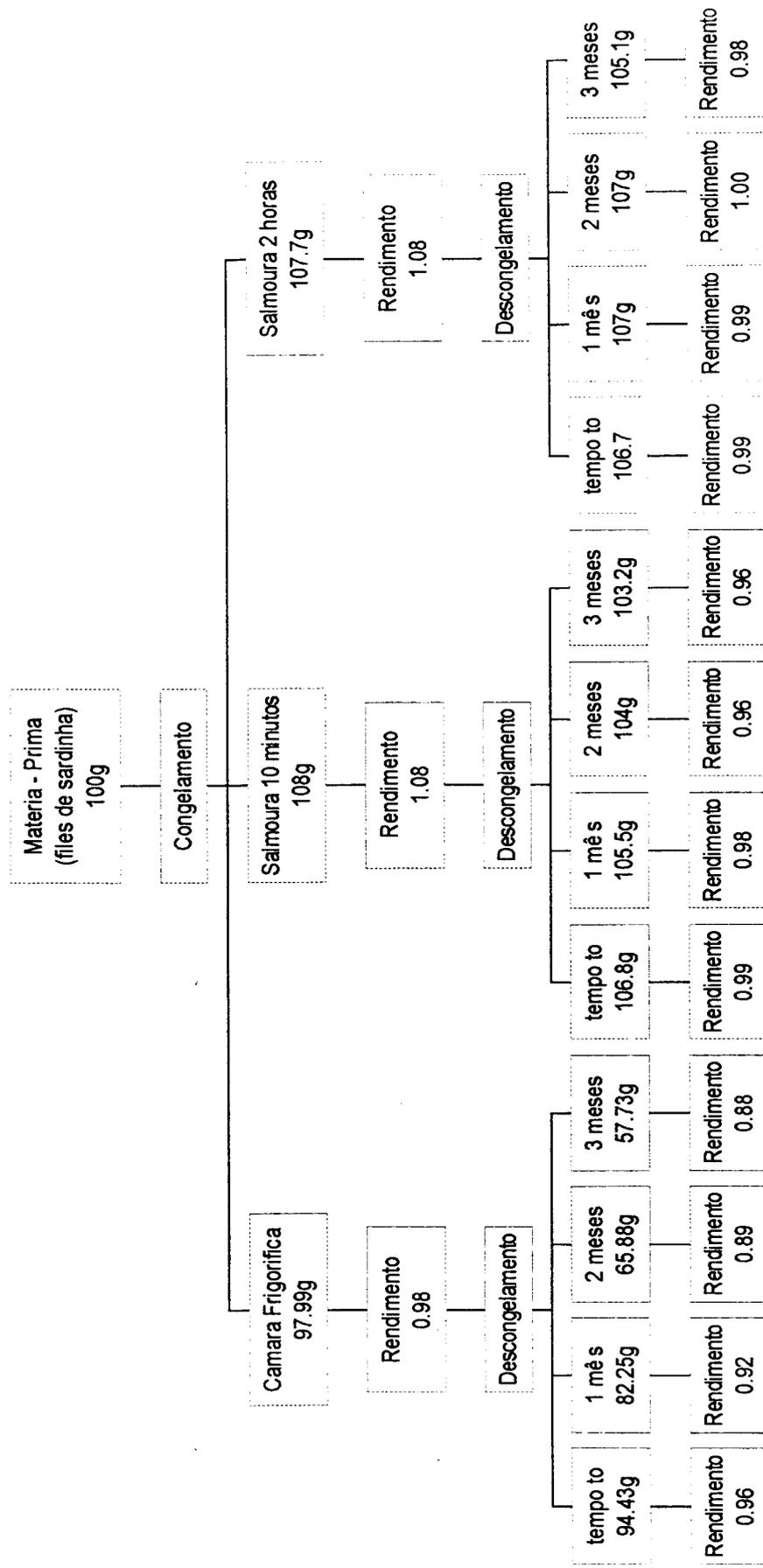


Figura 1.8: Rendimento (m/m) durante os processos de congelamento e durante a estocagem

4 - CONCLUSÕES

O congelamento por imersão em solução aquosa de NaCl 23% a -20°C foi mais rápido do que o congelamento por ar frio em câmara frigorífica à mesma temperatura, isto porque o coeficiente de transferência de calor é maior na fase líquida do que no ar. O equilíbrio térmico foi alcançado após 7 minutos com a amostra congelada por imersão e 3 horas com o congelamento em câmara frigorífica.

As amostras congeladas em câmara frigorífica perderam água, em relação a sua água inicial, durante o congelamento (2%), enquanto as amostras congeladas por RCPI ganharam água com o tempo de imersão (0,4 e 1,5% para 10 minutos e 2 horas, respectivamente). Com amostras que foram deixadas por longos tempos de permanência na solução de congelamento, foi verificado que o ganho de água pode chegar a mais de 20% após 15 dias.

Quanto ao ganho de sal pode-se verificar que as amostras congeladas por imersão continuam ganhando sal mesmo após estarem completamente congeladas, fenômeno conhecido como penetração secundária de sal.

Uma zona de descongelamento foi verificada após 3 horas de imersão, em razão do aumento do teor de sal na amostra. Este descongelamento foi caracterizado por um amolecimento das camadas superficiais do filé.

Não foi verificada diferença de cor entre as amostras recém congeladas, nem após 1, 2 e 3 meses de estocagem.

As amostras congeladas por RCPI apresentaram maior capacidade de retenção de água e menor exsudação durante o descongelamento e cozimento, do que a amostra congelada por ar frio. Isto foi devido ao sal presente na amostra congelada por imersão, que em pequenas concentrações aumentam a CRA.

As amostras congeladas por imersão apresentaram maior índice de peróxido que a amostra congelada em câmara frigorífica. Fato este também resultado do sal presente na amostra congelada por imersão que favorece a oxidação do produto.

As amostras congeladas por RCPI apresentaram um maior rendimento (m/m) que a amostra congelada por ar frio (cerca de 10% a mais), isto devido aos ganhos de sal e água durante o congelamento por imersão.

Com estes resultados podemos concluir que o processo de congelamento por imersão é mais vantajoso em relação ao congelamento por ar frio, por ser um processo mais rápido, como também por apresentar melhores resultados de CRA e exsudação, e maior rendimento que o congelamento por ar frio.

Capítulo 2 - MARINAGEM

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Definição de marinagem

A definição geral de marinados coincide com a definição de semi-conservas: a marinagem é a operação que consiste em imergir animais marinhos ou parte deles em um marinado aquecido ou não, durante um tempo suficiente para substituir uma parte de sua água de constituição por vinagre ou por um ácido orgânico autorizado. Uma solução de marinagem é constituída por uma salmoura leve, eventualmente aromatizada ou açucarada, acidificada por vinagre ou um ácido orgânico autorizado ao uso alimentar. É utilizado para o processo de marinagem ou como líquido de cobertura do produto final. São ditos marinados os produtos submetidos a uma marinagem ou que são acondicionados com uma cobertura de marinado (KNOCKAERT, 1989).

De acordo com WENHAM & LOCKER (1976) e POST & HEATH (1983) o termo marinado implica no uso de um líquido ácido, com o intuito de amolecer e fornecer sabor e aroma característico a carnes e peixes, como também aumentar o tempo de armazenagem do produto.

Segundo COLLIGNAN *et al.* (1996), os marinados são semi-conservas onde a vida de prateleira varia de um mês a um ano. Em geral se conservam bem durante três meses a 4°C. Os autores lembram ainda que o tempo de conservação está diretamente ligado à qualidade da matéria-prima, aos teores de sal, ácido e pH do produto.

1.2 - Objetivo da marinagem

O objetivo da marinagem é reduzir a atividade bacteriana responsável pela alteração do produto, além de tornar possível o consumo sem necessidade de cozimento. A maioria das bactérias não se desenvolve a pH inferiores à 4,5. A estocagem a frio, combinada com a ação do sal, assegura ao produto marinado um período de conservação que pode variar de um a três meses, dependendo do produto. O tempo de conservação do produto marinado está ligado à composição e a qualidade da matéria prima, ao teor em sal e acidez da preparação que são determinados pelo gosto do consumidor (KNOCKAERT, 1989).

De acordo com CANNON *et al.* (1993) a marinagem tem efeito positivo na palatibilidade e vida de prateleira de carnes e peixes. Segundo os autores, a suculência do produto também melhora devido ao aumento da capacidade de retenção de água. E a acidez do produto final reduz o crescimento microbiano.

A culinária chinesa utiliza o procedimento de marinagem alcalina onde uma solução de NaHCO_3 é utilizada para amaciar carnes. É um método comparado com o método sueco de tratamento alcalino de peixe seco com Ca(OH)_2 e Na_2CO_3 . O objetivo da marinagem alcalina de carnes e peixes é melhorar sua maciez e suculência (KARLSSON *et al.*, 1996).

1.3 - Tipos de marinagem

De acordo com KNOCKAERT (1989) existem diferentes tipos de marinagem: a frio, a quente, em fritura e em gel.

1.3.1 - Marinado a frio

Consiste na imersão do produto em um banho ácido, sem passar por tratamento térmico. O acondicionamento é feito em meio ácido. Seu sabor e aroma e sua conservação

são devidos somente ao sal e vinagre presentes. Um exemplo de marinagem a frio são os “rollmops”, preparados a partir de arenques descabeçados e eviscerados que são submetidos a uma salmouragem mais ou menos prolongada (2 a 5 dias).

1.3.2 - Marinado a quente

Consiste no cozimento direto do produto na solução de marinagem. O tratamento térmico pode ser feito a vapor (110°C/3min e 120°C/5min) ou em água (100°C/3min). O acondicionamento é feito em meio ácido. No marinado a quente o teor em ácido acético encontrado no produto é menor que no marinado a frio.

1.3.3 - Marinado frito

Consiste no acondicionamento de peixes fritos em meio ácido. O peixe é frito em óleo a uma temperatura entre 160 e 180°C durante 5 a 15 min. Após resfriamento são acondicionados em um banho contendo aromatizantes, 3 a 4% de sal e 2,5 a 3,5% de ácido acético.

1.3.4 - Marinado em gel

O produto é imerso em meio ácido e depois acondicionado em um gel. Os gelificantes utilizados são a carragena e os alginatos. Existe o risco de deterioração do gel pelo ácido do produto marinado.

1.4 - Influência da composição da salmoura

De acordo com MENS (1996) a transferência de massa é favorecida pelo aumento da concentração de solutos. Com o intuito de reduzir o tempo de tratamento seria interessante aumentar a concentração do soluto da solução de marinagem. Com o objetivo de suavizar o sabor ácido é possível adicionar açúcar aos marinados. A difusão do sal é função da quantidade de açúcar presente na solução. À fortes concentrações, o açúcar provoca um efeito de formar uma barreira sobre a penetração do sal nos tecidos.

COLLIGNAN *et al.* (1996) trabalhando com marinagem de sardinhas utilizaram diferentes tratamentos. Uma solução de marinagem composta de sal (7%), ácido acético (3%) e ácido ascórbico (0,3%) foi usada, obtendo um produto final com 2,75% de sal e pH 4,35. Em uma outra solução empregada foi adicionado 7% de Glucona-Delta-Lactona (GDL). O produto final obtido por essa nova solução apresentou o mesmo teor de sal e pH de 3,98, ou seja, inferior ao tratamento anterior. Em ambas as soluções os produtos foram marinados por 90 minutos a uma temperatura de 10°C. De acordo com os autores, a combinação do ácido acético e GDL permite obter um produto marinado de melhor sabor, onde a percepção ácida é menos intensa, sem no entanto sacrificar a qualidade de conservação.

WENHAM e LOCKER (1976) desenvolveram um trabalho com bifes marinados em uma solução contendo 1,5% de ácido acético e 8% de sal com e sem adição de 12% de sacarose, por 43 horas a 5°C, com agitação ocasional. Os autores verificaram que a adição de sacarose aumenta a maciez da carne. Verificaram ainda que existiu um pequeno decréscimo de pH (de 4,58 para 4,45) quando o açúcar foi adicionado e que o ganho de peso não foi afetado pela presença de açúcar.

Trabalhando com marinagem de anchova usando diferentes processos (ácido acético e sal, GDL e sal, e ácido acético/GDL e sal), POLIGNÉ (1997) verificou uma diminuição do teor de umidade durante a estocagem (60 dias), sendo apresentado um comportamento

idêntico para os três tipos de marinagem. A perda de água foi de 3%, 1% e 0,2 a 0,3% para os produtos marinados com GDL, com ácido acético e em solução mista respectivamente. Esta perda de água é devida a dois fenômenos: exsudação de água livre que contém o produto após marinagem e desidratação natural do produto durante a estocagem. Em relação ao pH foi verificado um leve aumento durante a estocagem. Para as amostras marinadas em ácido acético um aumento de 0,3 unidades, marinado misto 0,05 e marinado em GDL 0,25 unidades. POLIGNÉ (1997) verificou que os produtos marinados com as diferentes soluções, após três semanas de estocagem, apresentavam uma coloração amarela característica de uma oxidação, devido à presença de oxigênio dentro da embalagem.

1.5 - Influência do pH

O abaixamento do pH tem um efeito inibidor sobre os microorganismos responsáveis pela alteração e permite aumentar o tempo de conservação. Com a finalidade de diminuir o pH, são geralmente utilizados o ácido lático e ácido acético. Os melhores resultados são obtidos com o vinagre de vinho. O ácido acético contido no vinagre de vinho ou de álcool tem um papel ligeiramente antisséptico, mas é necessário 15% desse ácido para obter uma inibição bacteriológica suficiente, quantidade não suportável pelo consumidor (KNOCKAERT, 1989).

YANG e CHEN (1993) estudaram o efeito do pH na alteração da cor de carcassas de frangos marinados tratados com ácido cítrico e Na_3PO_4 . Os autores verificaram que decrescendo o pH, como resultado da adição de ácido cítrico, aumenta o valor de L^* (luminosidade) e decresce o valor de a^* (cor vermelha) dos filés marinados. Quando os filés foram tratados com Na_3PO_4 , os valores de L^* decresceram e os de a^* aumentaram.

1.6 - Influência do sal e do ácido

A conservação do marinado depende em grande parte do teor em sal do pescado. Diferentes fatores influenciam a salga. Quanto mais alta é a temperatura, mais rápida a penetração do sal, porém existe o risco de alteração do pescado. A temperatura não deve ultrapassar 15°C. Os pescados gordos se salgam mais lentamente que os magros. A oxidação das gorduras pode ser acelerada com o aumento do tempo de tratamento. Um produto descongelado retém mais facilmente o sal que um produto fresco, pois a salmoura penetra mais facilmente no pescado em que os tecidos foram desorganizados pelo congelamento (KNOCKAERT, 1989).

RODGER *et al.* (1984) estudaram a difusão do sal e ácido acético no músculo de arenque. Para isso os autores utilizaram uma solução contendo 14% de sal e 7% de ácido acético a diferentes temperaturas (2, 10 e 20°C). Foi verificado que a taxa de difusão e tempo de equilíbrio entre filé e solução (a concentração constante) dependem da temperatura empregada, ou seja, quanto maior a temperatura, mais rápido o equilíbrio é alcançado. O ácido penetra mais rapidamente no músculo do peixe do que o sal.

Foi verificado também por esses autores que a textura do pescado marinado depende de seus teores finais em sal e ácido. A uma dada concentração de ácido (ou sal) na solução de marinagem, a firmeza do pescado aumenta proporcionalmente à concentração do sal (ou ácido). Na presença de ácido sozinho (vinagre puro), o pH do músculo do peixe está do lado ácido do ponto isoelétrico, e as repulsões eletrostáticas entre cadeias protéicas levam à formação de uma estrutura aberta que se traduz por um aumento da capacidade de retenção de água e uma diminuição da firmeza do músculo. Quando o sal é adicionado, as cargas repulsivas são “protegidas” umas das outras e a estrutura “se fecha” causando um decréscimo na capacidade de retenção de água e aumentando a firmeza.

Com o objetivo de se utilizar matéria prima com diferentes pré-tratamentos, YEANNES e CASALES (1995a) estudaram as variáveis do processo de marinagem de

anchoitas (*E. anchoita*). Os autores utilizaram a matéria prima fresca sem refrigeração durante o transporte; anchoita congelada a bordo e processada após três meses de estocagem; e ainda a anchoita pré-salgada (1,4% NaCl) e sem refrigeração, que são as condições em que normalmente estas espécies chegam nas plantas de processamento. Para a solução de marinagem os autores utilizaram os ácidos acético, cítrico, tartárico, vinagre e sal a diferentes concentrações. A avaliação do produto final foi feita por uma equipe de 6 provadores treinados. Foram avaliados critérios como a cor, odor, sabor e textura. De acordo com os resultados da análise sensorial, os autores concluíram que todas as matérias primas utilizadas são aptas para a elaboração de um produto marinado de boa qualidade.

De acordo com EGOROFF (1996) a marinagem é, para os industriais, uma boa maneira de valorizar anchovas congeladas que não servem para a produção de fermentados, pois os produtos maturados obtidos a partir de anchovas congeladas apresentam um gosto ruim e uma textura diferente da obtida com anchovas frescas. A marinagem apresenta bons resultados a partir da matéria congelada mais barata e mais disponível.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Preparo da amostra

Os filés de sardinha utilizados no processo de marinagem encontravam-se congelados e estocados a -20°C . Os métodos de congelamento empregados foram: congelamento por imersão em salmoura de NaCl 23% a -20°C (10 min e 2 h) e congelamento em câmara frigorífica a -20°C , sem imersão, conforme descrito no capítulo anterior. Nos tempos $t = 0$ e $t = 1$ mês, parte dos filés foram descongelados colocando-se os sacos plásticos em água corrente à temperatura ambiente por 5 minutos. Após descongelados os filés foram lavados em água deionizada à temperatura ambiente por 15 segundos, e secos em papel absorvente.

Os teores de sal e de umidade da matéria prima (filés congelados) empregados na marinagem que foram realizadas logo após o congelamento e após um mês de estocagem, são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Teor de sal e umidade da matéria prima utilizada na marinagem

amostra	logo após congelamento		após 1 mês de estocagem	
	teor de sal (g/100g)	teor de água (g/100g)	teor em sal (g/100g)	teor em água (g/100g)
congelada em câmara frigorífica	$0,20 \pm 0,00$	$71,00 \pm 0,10$	$0,19 \pm 0,10$	$69,53 \pm 0,12$
congelado por imersão 10 min	$3,10 \pm 0,23$	$72,37 \pm 0,08$	$3,55 \pm 0,05$	$70,08 \pm 0,24$
congelado por imersão 2 h	$5,00 \pm 0,21$	$68,20 \pm 0,18$	$5,33 \pm 0,17$	$68,21 \pm ,09$

± (desvio padrão)

2.2 - Processo de marinagem

A solução de marinagem empregada foi preparada dissolvendo-se 3,3% de cloreto de sódio e 3,5% de ácido acético em água deionizada. Os filés foram marinados por imersão nesta solução durante 45 minutos a 10°C . A concentração da solução e tempo de marinagem empregados foram escolhidos de acordo com testes preliminares, ou seja, concentração e tempo de imersão que permitiu obter um produto final com pH próximo a 4,5, valor suficiente para reduzir a atividade bacteriana responsável pela alteração do produto e teor de sal entre 2 e 3%, valor de sal aceitável pelo consumidor.

2.3 - Equipamento utilizado

O equipamento utilizado para o processo de marinagem consta de um dispositivo que permite a agitação vertical das amostras na solução. As amostras são colocadas sobre grades que são empilhadas e mergulhadas no recipiente contendo a solução de marinagem. O equipamento é acoplado a um sistema de refrigeração permitindo-se trabalhar a uma temperatura constante (Figura 2.1).

2.4 - Análises físico-químicas

O controle da qualidade das amostras marinadas foi seguido nos tempos $t = 0$ e após 2 e 3 meses de estocagem em câmara frigorífica a 4,5°C. Foram realizadas as mesmas análises que para o produto congelado, ou seja, umidade, sal, pH, exsudação, capacidade de retenção de água, cor, índice de peróxidos. As metodologias estão descritas no capítulo anterior. Todas as análises foram feitas em triplicata.

2.5 - Análise estatística

A análise de variância e teste de Tukey, para análise de médias, foram realizadas usando o software SAS 6.11. Diferenças foram aceitas como significativas quando $p < 0,05$.

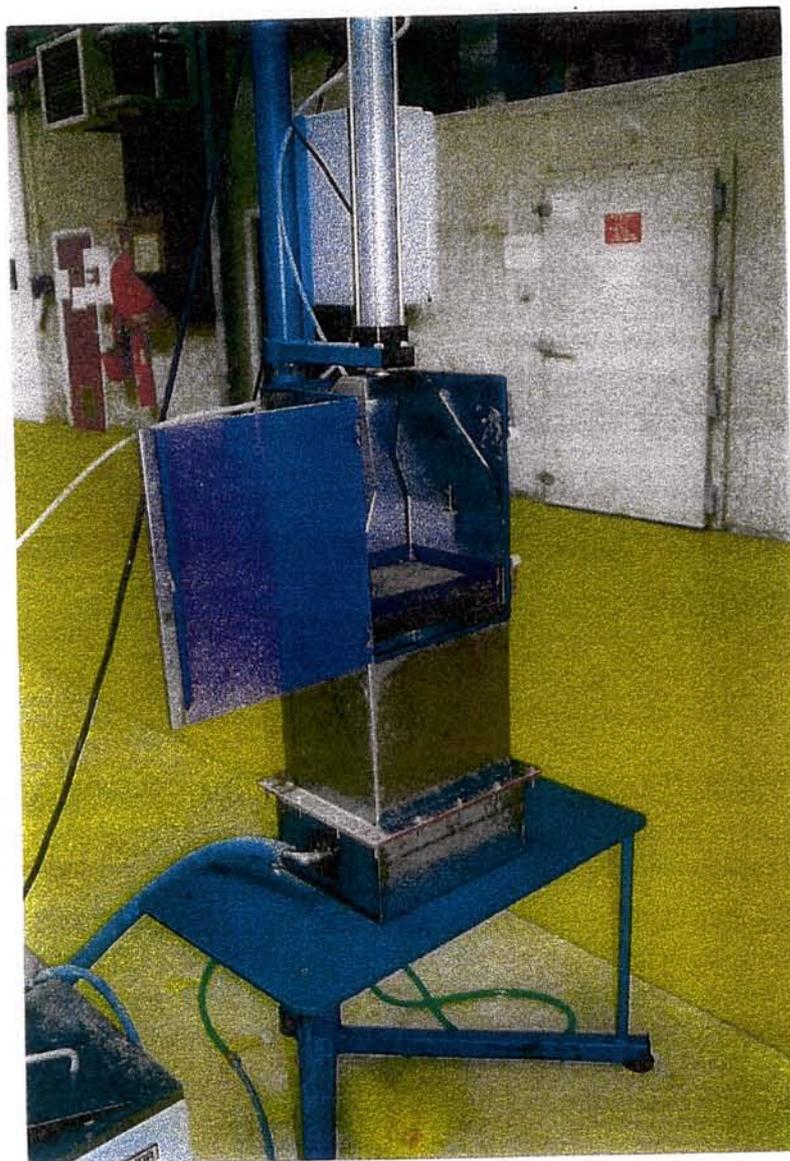


Figura 8 - equipamento utilizado no processo de marinagem

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados ensaios preliminares de marinagem utilizando uma solução contendo 3,3% de NaCl e 3,5% de ácido acético. Foram marinados filés congelados em câmara frigorífica e amostras congeladas em salmoura. As amostras permaneceram na solução de marinagem por 30, 45 e 60 minutos. A partir dos resultados destes testes escolheu-se o tempo de 45 minutos para a marinagem, já que era o bastante para fornecer um produto com um pH próximo a 4,5, pH este, o suficiente para reduzir a atividade bacteriana responsável pela alteração do produto, e um teor de sal compreendido entre 2 e 3%, valor aceitável pelo consumidor (valores apresentados na Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Teor em sal, umidade e pH do produto marinado, com o tempo de imersão. Testes preliminares.

amostra	não marinado	marinado 30 min	marinado 45 min	marinado 60 min
sal (g/100g)				
congelamento câmara frigorífica	0,23 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,53 ± 0,09	1,52 ± 0,05
congelamento salmoura 2 horas	3,43 ± 0,14	2,76 ± 0,06	2,74 ± 0,04	2,64 ± 0,01
umidade (g/100g)				
congelamento câmara frigorífica	73,07 ± 0,07	70,23 ± 0,59	71,20 ± 0,13	
congelamento salmoura 2 horas	71,85 ± 0,07	71,74 ± 0,42	72,56 ± 0,07	
pH				
congelamento câmara frigorífica	6,6 ± 0,00	4,6 ± 0,02	4,4 ± 0,03	4,4 ± 0,04
congelamento salmoura 2 horas	6,3 ± 0,0	4,7 ± 0,01	4,4 ± 0,02	4,04 ± 0,02

± (desvio padrão)

3.1 - Produto marinado imediatamente após congelamento - tempo (t_0)

Parte dos produtos congelados, definidos no capítulo anterior, foram descongelados logo após o congelamento (tempo $t = 0$) e em seguida efetuada a marinagem. Os produtos marinados foram estocados em câmara frigorífica a $4,5^\circ\text{C}$, e analisados nos tempo $t = 0$ e após 2 meses de estocagem.

3.1.1 - Definição dos novos produtos:

Os produtos marinados no tempo $t = 0$ receberam as seguintes denominações:

- 1 - Produto que foi congelado em câmara frigorífica, marinado no tempo t_0
- 2 - Produto que foi congelado em salmoura durante 10 minutos, marinado no tempo t_0
- 3 - Produto que foi congelado em salmoura durante 2 horas, marinado no tempo t_0

3.1.2 - Perda de água e ganho de sal durante a marinagem

A Tabela 2.3 apresenta os valores de perda de água e ganho de sal ocorridos durante o processo de marinagem. Foi observada uma perda de água mais forte das amostras congeladas em câmara frigorífica (6,3%) em comparação com os produtos congelados por RCPI (4,1 e 3,3% para amostras que foram congeladas por imersão durante 10 min e 2 h, respectivamente).

Quanto ao ganho de sal pode-se verificar que a amostra congelada em câmara frigorífica ganhou sal durante a marinagem (1,1%), isto deve-se ao seu fraco teor de sal inicial (0,2%). Pouca variação foi observada para a amostra que foi congelada por imersão durante 10 minutos (perda de 0,3%), sua concentração salina inicial (3,1%) já se encontrava próxima à da solução de marinagem (3,3%). A amostra que permaneceu na solução de

congelamento por 2 horas perdeu sal na solução (-1,4%) devido ao seu forte teor de sal inicial, ou seja, antes da marinagem (5,0%).

Tabela 2.3 - Perda de água e ganho de sal durante a marinagem

amostra	perda de água (g/100g)	ganho de sal (g/100g)
congelada em câmara frigorífica	6,3	1,1
congelada em salmoura 10 min	4,1	-0,3
congelada em salmoura 2h	3,3	-1,4

3.1.3 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem

A Tabela 2.4 apresenta a variação dos teores de sal, umidade e pH durante a estocagem. A amostra que foi congelada por imersão em salmoura por 2 horas apresentou um teor de sal ainda muito elevado após a marinagem (3,7%), teor esse não aceitável para consumo direto. Para este produto pode-se imaginar uma marinagem em solução de ácido e água somente, para se obter um produto com teor de sal menor do que 3%.

Ao se analisar as amostras durante a estocagem pode-se verificar uma diminuição do teor de sal da amostra congelada em câmara frigorífica de 2,0%, em relação ao seu teor inicial. As amostras que foram congeladas por imersão não apresentaram diferença significativa ($p < 5\%$) durante a estocagem.

Em relação à umidade verifica-se uma diminuição para todas as amostras durante a estocagem, sendo que a amostra que foi congelada em câmara frigorífica perdeu mais água (5,3% em relação a umidade inicial), comparando com as amostras congeladas por RCPI,

que perderam 2,9% (amostra congelada por imersão 10 min) e 3,1% (amostra congelada por imersão 2 horas) de seus teores de água iniciais.

Tabela 2.4 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem

amostra	t = 0	2 meses
Teor de sal (g/100g)		
congelada em câmara frigorífica	1,40 ± 0,00	1,37 ± 0,01
congelada em salmoura 10 min	2,41 ± 0,03	2,36 ± 0,03
congelada em salmoura 2h	3,67 ± 0,03	3,82 ± 0,03
Umidade (g/100g)		
congelada em câmara frigorífica	67,42 ± 0,05	63,84 ± 0,33
congelada em salmoura 10 min	68,60 ± 0,30	66,61 ± 0,15
congelada em salmoura 2h	67,50 ± 0,17	65,37 ± 0,19
pH		
congelada em câmara frigorífica	4,27 ± 0,01	4,66 ± 0,01
congelada em salmoura 10 min	4,61 ± 0,01	4,82 ± 0,00
congelada em salmoura 2h	4,54 ± 0,01	4,81 ± 0,01

± (desvio padrão)

As amostras apresentaram valores de pH maiores que 4,5, com exceção da amostra congelada em câmara frigorífica, no tempo t = 0, que apresentou um valor de pH de 4,27. Todas as amostras apresentaram maiores valores de pH no segundo mês de estocagem. De

acordo com SAINCLIVIER (1985) nos produtos marinados pode ocorrer uma fermentação láctica e acética, como também, o desenvolvimento de germes ácido-tolerantes que degradam os ácidos amínicos provenientes da hidrólise protéica ativada pelo pH ácido. Segundo este autor, a descarboxilação dos ácidos amínicos elevam o pH.

3.1.4 - Variação da cor durante a estocagem

A Tabela 2.5 apresenta os valores dos parâmetros L*,a*,b* obtidos com a análise colorimétrica, durante a estocagem. Para os parâmetros L* e a*, não foi encontrada diferença significativa, para nenhuma das amostras, durante a estocagem, ao levar-se em conta os desvios padrões. O parâmetro b*, que representa as cores amarelo (positivo) e azul (negativo) apresentou valor inferior, para todas as amostras, no tempo t = 0. Porém, mesmo com esta diferença entre os valores do parâmetro b*, não se observa uma diferença de cor entre as diferentes amostras, durante a estocagem

Tabela 2.5 - Variação da cor durante a estocagem (parâmetros L*a*b*)

tempo	L	a*	b*
congelamento em câmara frigorífica			
t = 0	54,58 ± 1,34	2,62 ± 0,38	2,17 ± 0,43
2 meses	55,66 ± 0,83	2,28 ± 0,15	6,18 ± 0,85
congelamento em salmoura por 10 minutos			
t = 0	47,87 ± 0,88	2,38 ± 0,44	-0,92 ± 0,50
2 meses	49,97 ± 1,06	1,98 ± 0,35	3,00 ± 0,57
congelamento em salmoura por 2 horas			
t = 0	49,67 ± 1,28	1,62 ± 0,44	-0,97 ± 0,35
2 meses	50,28 ± 1,14	1,45 ± 0,51	2,99 ± 0,51

± (desvio padrão)

Fazendo uma comparação entre os diferentes produtos, verifica-se que a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou maior valor em todos os parâmetros, ou seja, maior valor de luminosidade (L), cor vermelha (a*) e amarelo (b*) no tempo $t = 0$ e após dois meses de estocagem. Esta diferença não permitiu constatar uma diferença de cor entre as amostras.

3.1.5 - CRA e exsudação durante a estocagem

Na Tabela 2.6 são apresentados os valores de CRA e exsudação dos produtos logo após a marinagem e durante a estocagem. Não foi observada diferença significativa ($p < 0.05$) de capacidade de retenção de água, nem quantidade de exsudado durante o cozimento entre as amostras, ao serem analisadas logo após a marinagem. Ao se avaliar as amostras durante a estocagem pode-se verificar uma redução da CRA para a amostra congelada por ar frio e um aumento para aquelas congeladas por RCPI.

Analisando-se a exsudação durante a estocagem, observa-se um aumento da quantidade de água exsudada para todas as amostras.

Tabela 2.6 - CRA e exsudação durante cozimento do produto marinado

amostra	t = 0	2 meses
CRA		
congelada em câmara frigorífica	69,90 ± 3,58	65,00 ± 1,66
congelada em salmoura 10 min	70,53 ± 3,30	70,86 ± 5,37
congelada em salmoura 2h	65,08 ± 4,65	71,15 ± 1,31
Exsudação durante cozimento		
congelada em câmara frigorífica	32,63 ± 7,29	50,68 ± 2,04
congelada em salmoura 10 min	31,70 ± 4,42	56,05 ± 9,34
congelada em salmoura 2h	37,77 ± 1,45	45,77 ± 7,64

± (desvio padrão)

3.1.6 - Índice de Peróxidos

A Tabela 2.7 apresenta os valores de peróxidos do produto marinado no tempo t = 0. Ao se avaliar as amostras logo após a marinagem observou-se que as amostras congeladas por imersão apresentaram um valor de peróxidos mais forte que a congelada em câmara frigorífica. Ao se analisar durante a estocagem pode-se verificar que a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou um leve aumento do valor de peróxido após 2 meses de estocagem, enquanto que para as amostras congeladas por imersão houve uma redução. Isto devido, provavelmente, ao fato de que para as amostras congeladas por imersão o valor de peróxidos já se encontrava em seu máximo logo após a marinagem.

Tabela 2.7 - Índice de peróxidos do produto marinado

amostra	t = 0	2 meses
congelada em câmara frigorífica	142,80 ± 12,15	162,90 ± 1,80
congelada em salmoura 10 min	384,32 ±	170,81 ± 2,65
congelada em salmoura 2h	253,62 ± 30,89	47,68 ± 1,37

± (desvio padrão)

3.2 - Produto marinado após 1 mês de estocagem a -20°C - tempo (t₁)

Uma parte dos produtos congelados, definidos no capítulo anterior, foi descongelada após 1 mês de estocagem (t = 1) a -20°C e submetida a marinagem. Os produtos marinados foram estocados em câmara frigorífica a 4,5°C, analisados no tempo t = 0 e após 2 meses de estocagem. Obteve-se, portanto, novos produtos definidos abaixo:

- 1 - Produto congelado em câmara frigorífica, marinado no tempo t₁
- 2 - Produto congelado em salmoura durante 10 minutos, marinado no tempo t₁
- 3- Produto congelado em salmoura durante 2 horas, marinado no tempo t₁

3.2.1 - Perda de água e ganho de sal durante o processo de marinagem

A Tabela 2.8 mostra os valores de perda de água e ganho em sal dos produtos durante a marinagem. Verifica-se que o produto marinado a partir da matéria prima estocada por um período de 1 mês a -20°C apresentou o mesmo comportamento que o produto marinado logo após o congelamento.

Tabela 2.8 - Perda de água e ganho de sal durante a marinagem

amostra	perda de água (g/100g)	ganho de sal (g/100g)
congelada em câmara frigorífica	9,9	1,1
congelada em salmoura 10 min	4,5	-0,4
congelada em salmoura 2h	4,0	-1,6

3.2.2 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem

A Tabela 2.9 apresenta os teores de sal, umidade e pH durante a estocagem. Pode-se verificar que a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou um aumento do teor de sal durante a estocagem, enquanto que para as amostras congeladas por RCPI o teor de sal permaneceu aproximadamente constante.

Em relação a umidade, verificou-se um aumento durante a estocagem. Comportamento contrário ao das amostras marinadas logo após o congelamento. Foi verificado um aumento de pH durante a estocagem, mesmo comportamento obtido com as amostras marinadas no tempo $t = 0$.

Tabela 2.9 - Variação do teor de sal, umidade e pH durante a estocagem

amostra	t = 0	2 meses
Teor de sal (g/100g)		
congelada em câmara frigorífica	2,12 ± 0,05	2,31 ± 0,02
congelada em salmoura 10 min	2,90 ± 0,02	2,85 ± 0,05
congelada em salmoura 2h	3,93 ± 0,04	3,89 ± 0,05
Umidade (g/100g)		
congelada em câmara frigorífica	70,51 ± 0,19	71,08 ± 0,04
congelada em salmoura 10 min	72,85 ± 0,06	73,18 ± 0,02
congelada em salmoura 2h	72,89 ± 0,35	74,01 ± 0,31
pH		
congelada em câmara frigorífica	4,05 ± 0,00	4,16 ± 0,00
congelada em salmoura 10 min	4,33 ± 0,01	4,34 ± 0,01
congelada em salmoura 2h	3,95 ± 0,00	4,07 ± 0,01
± (desvio padrão)		

3.2.3 - Variação da cor do produto marinado durante a estocagem

Na Tabela 2.10 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos nas análises colorimétricas das amostras que foram marinadas após um mês de estocagem.

Assim como para o produto marinado logo após o congelamento, a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou maior valor em todos os parâmetros, mas não suficientes para se observar uma diferença de cor entre as amostras.

Tabela 2.10 - Variação da cor durante a estocagem (parâmetros L*a*b*)

tempo	L	a*	b*
congelado em câmara frigorífica			
t = 0	56,13 ± 1,08	2,06 ± 0,47	5,43 ± 0,75
2 meses	52,72 ± 1,35	1,49 ± 0,47	5,46 ± 0,26
congelado em salmoura durante 10 minutos			
t = 0	50,49 ± 1,55	0,85 ± 0,51	0,32 ± 0,17
2 meses	54,60 ± 1,45	1,15 ± 0,25	2,59 ± 0,84
congelado em salmoura durante 2 horas			
t = 0	51,78 ± 0,74	0,19 ± 0,49	-0,43 ± 0,56
2 meses	51,21 ± 0,99	1,28 ± 0,38	1,35 ± 0,38

± (desvio padrão)

3.2.4 - CRA e exsudação durante a estocagem

Na Tabela 2.11 são apresentados os valores de capacidade de retenção de água e exsudação logo após a marinagem, e durante a estocagem, do produto que foi marinado no tempo t = 1. Pode-se verificar que a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou maior CRA e menor quantidade de exsudado do que as amostras congeladas por RCPI. Ao se analisar as amostras durante a estocagem foi observado que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) de CRA, já em relação ao exsudado, foi observado um aumento para todas as amostras.

Tabela 2.11 - CRA e exsudação durante o cozimento do produto marinado

amostra	t = 0	2 meses
CRA		
congelada em câmara frigorífica	61,31 ± 1,89	60,02 ± 2,23
congelada em salmoura 10 min	53,70 ± 2,39	53,41 ± 1,06
congelada em salmoura 2h	51,26 ± 2,74	52,74 ± 2,71
Exsudação durante o cozimento		
congelada em câmara frigorífica	31,23 ± 1,33	34,62 ± 4,70
congelada em salmoura 10 min	38,40 ± 0,94	41,15 ± 1,73
congelada em salmoura 2h	35,70 ± 2,36	40,33 ± 0,58

± (desvio padrão)

3.2.5 - Índice de Peróxidos

A Tabela 2.12 apresenta os valores de peróxidos do produto marinado após 1 mês de estocagem. Podemos verificar um maior valor de peróxido logo após a marinagem o qual decresce após dois meses de estocagem. As amostras que foram congeladas por imersão apresentaram o mesmo comportamento que as amostras marinadas no tempo t = 0. Estas determinações não puderam ser feitas com repetição

Tabela 2.12 - Índice de peróxidos do produto marinado

amostra	t = 0	2 meses
congelada em câmara frigorífica	147,35	66,8
congelada em salmoura 10 min	163,65	97,8
congelada em salmoura 2h	99,37	31,8

3.3 - Rendimento durante os processos de marinagem

A Figura 2.2 apresenta o rendimento dos processos de marinagem (t_0 e t_1), dado pela relação entre a massa final (após marinagem) e massa inicial (após descongelamento). Durante a marinagem a amostra que foi congelada por ar frio ganhou sal da solução, por apresentar uma concentração salina menor do que a solução de marinagem, enquanto as amostras congeladas por RCPI, que se encontravam com um teor de sal elevado, perderam sal para esta solução. Analisando-se a perda de água durante o processo, verificou-se que a amostra congelada em câmara frigorífica perdeu mais água do que as amostras congeladas por imersão, isto devido provavelmente a uma maior exsudação da amostra congelada por ar frio em relação às amostras congeladas por imersão, durante a marinagem. Ao se avaliar a perda de água e ganho de sal durante o processo de marinagem, verifica-se um maior rendimento para as amostras congeladas por RCPI.

As amostras marinadas no tempo $t = 0$ apresentaram maior rendimento do que as amostras marinadas após 1 mês de estocagem, estas perderam mais água durante o processo, do que as amostras que foram marinadas logo após o congelamento ($t = 0$). Este fato é devido a uma maior exsudação das amostras após um mês de estocagem.

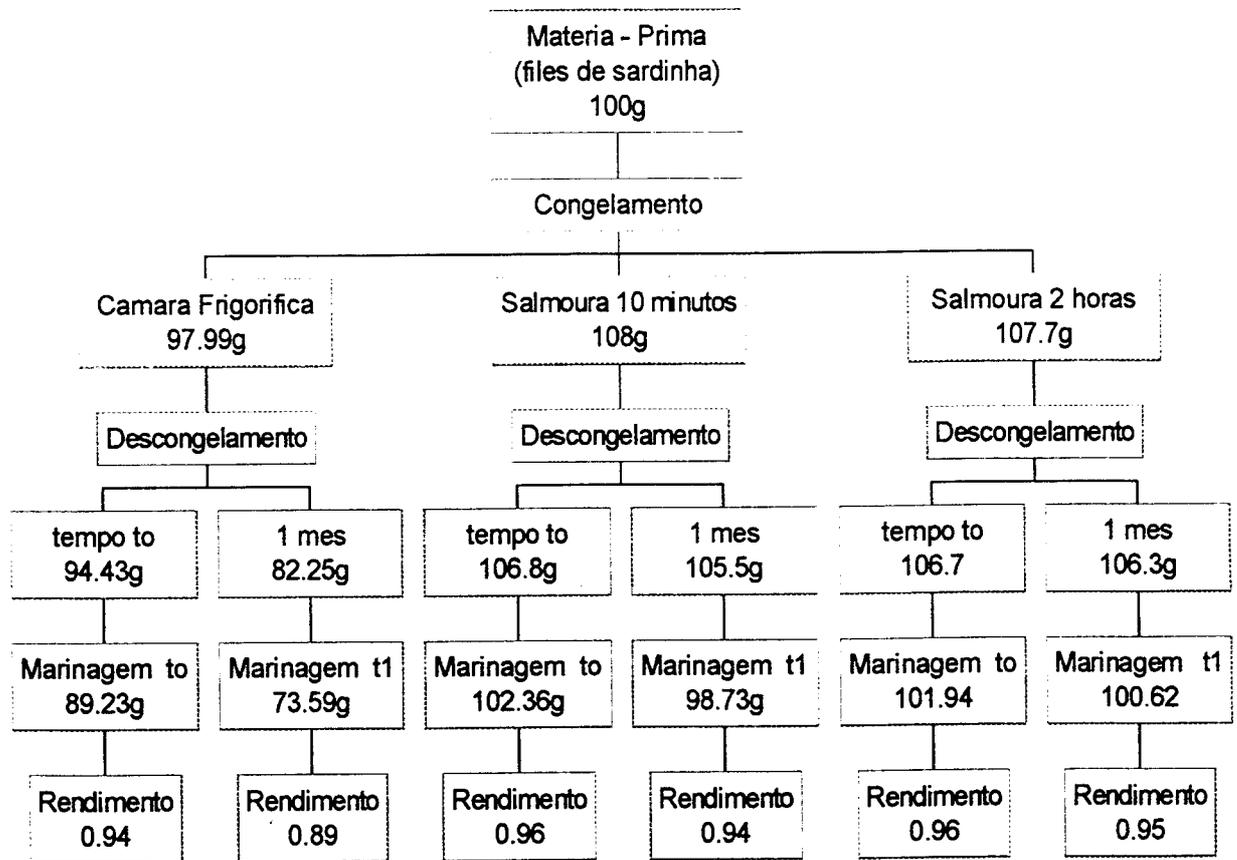


Figura 2.2 - Rendimento (m/m) durante os processos de marinagem

4 - CONCLUSÕES

Amostra marinada logo após o congelamento

Foi observado uma maior perda de água durante o processo de marinagem para o produto congelado em câmara frigorífica (6,3%) em comparação com as amostras congeladas por RCPI (4,1 e 3,3% para 10 min e 2 horas, respectivamente).

Em relação ao ganho de sal foi verificado que a amostra que foi congelada em câmara frigorífica apresentou um ganho de sal durante a marinagem (1,1%). Entretanto, as amostras que foram congeladas por imersão perderam sal na solução de marinagem (0,3 e 1,4% para 10 min e 2 horas, respectivamente). Esta diferença de ganho de sal foi devido aos teores iniciais de sal de cada amostra.

Durante a estocagem foi verificado que a amostra congelada em câmara frigorífica diminuiu seu teor de sal no segundo mês de estocagem. Contudo, para as amostras congeladas por imersão não houve diferença significativa ($p < 0,05$). Foi verificado uma redução do teor de água durante a estocagem, para todas as amostras, devido a um aumento de exsudado ocorrido durante a armazenagem.

Um aumento de pH foi observado durante a estocagem em razão de uma provável descarboxilação dos ácidos amínicos.

As amostras não apresentaram diferença de cor entre si, nem com o tempo de estocagem.

Os produtos marinados logo após o congelamento não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) de CRA nem de quantidade de exsudado entre si. A amostra congelada por ar frio reduziu sua capacidade de retenção de água, enquanto que as congeladas por RCPI aumentaram durante a estocagem. Houve um aumento de quantidade

de água exsudada durante o cozimento para todas as amostras após dois meses de armazenagem.

A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou um aumento do índice de peróxido, enquanto que as amostras congeladas por imersão apresentaram menor valor após a estocagem.

Amostra marinada após 1 mês de estocagem a -20°C

Uma maior perda de água, durante o processo, foi observada para a amostra congelada por ar frio. Essa amostra ganhou sal durante a marinagem, enquanto que as amostras congeladas por imersão perderam sal na solução. Mesmo comportamento que o da amostra marinada logo após o congelamento.

A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou um aumento de teor de sal durante a estocagem, devido ao aumento de exsudado, enquanto que para as amostras congeladas por imersão permaneceu aproximadamente constante. A quantidade de água exsudada não foi suficiente para mudar o teor de sal. Foi verificado um aumento da umidade durante a estocagem, mais acentuado para as amostras congeladas por imersão. Observou-se um aumento de pH durante a estocagem, mesmo comportamento que amostras marinadas logo após o congelamento.

Não foi verificada diferença de cor entre as amostras, nem durante a estocagem.

A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou maior capacidade de retenção de água e menor quantidade de exsudado do que as amostras congeladas por imersão. Ao se analisar as amostras durante a estocagem, observou-se que todas as amostras apresentaram valores de CRA aproximadamente constantes, e quanto à exsudação durante o cozimento, foi verificado um aumento para todas as amostras com o tempo de estocagem.

Todas as amostras apresentaram uma redução do valor de peróxidos com o tempo de estocagem. Foi verificado que o produto marinado a partir das amostras congeladas por imersão apresentaram um maior rendimento do que com aquelas congeladas em câmara frigorífica.

Quando compara-se os dois processos de marinagem, pode-se verificar que as amostras marinadas logo após o congelamento apresentaram um maior rendimento do que as amostras que foram marinadas após um mês de estocagem a -20°C . Isto devido ao aumento de exsudado da amostra com o tempo de armazenamento.

Capítulo 3 - ANÁLISE SENSORIAL

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Definição da análise sensorial

De acordo com ÓLAFSDÓTTIR *et al.* (1997) a análise sensorial é uma disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar características de alimentos como percebidos pelos sentidos da visão, olfato, paladar, tato e audição. É útil no desenvolvimento de novos produtos e novas fontes de alimentos, em estudos de armazenagem e vida de prateleira, e na garantia da qualidade de um produto, especialmente com mudanças de formulação, processamento e embalagem (MOSKOWITZ, 1988).

As propriedades sensoriais são atributos dos alimentos que são detectados por meio dos sentidos. Existem propriedades que são percebidas por um único sentido e outras que necessitam de dois ou mais. Dentre as principais propriedades que podem ser medidas sensorialmente tem-se: cor, odor, sabor e textura.

A análise sensorial é um dos métodos mais utilizados no controle de qualidade nas indústrias de pescado, pela sua rapidez no julgamento e facilidade de execução. Nenhum equipamento é necessário e várias amostras podem ser avaliadas ao mesmo tempo. É exercida em diferentes situações: na recepção da matéria-prima, durante o processamento e no produto acabado. Os dados obtidos são geralmente comparados com análises físico-químicas e microbiológicas. É uma forma de completar os dados sobre a qualidade do produto. A análise sensorial é considerada subjetiva, pois depende dos órgãos do sentido, da experiência e capacidade dos julgadores (RUIVO, 1988 e RABELO, 1988).

1.2 - Métodos sensoriais

Os métodos sensoriais são baseados nas respostas aos estímulos, que são realizados através dos sentidos. Para aplicar-se os métodos de análise sensorial, empregam-se equipes selecionadas e treinadas que se baseiam em suas próprias impressões sensoriais, para o julgamento de um determinado produto.

Os métodos sensoriais são classificados, de acordo com MONTEIRO (1984), em:

- Métodos de diferença
- Métodos analíticos
- Métodos de sensibilidade
- Método de escala
- Método de preferência e aceitação

Os métodos de diferença indicam se as amostras são iguais ou diferentes. Amostras com grandes diferenças não devem ser testadas por estes métodos. Eles se classificam em:

- Teste triangular - onde são apresentados três amostras codificadas em que duas são iguais e uma diferente;
- Teste Duo-Trio - o provador escolhe entre duas amostras a que é igual à uma terceira usada como padrão;
- Teste pareado - amostras codificadas são apresentadas aos pares, para comparação, com base em critérios pré-estabelecidos;
- Teste de ordenação - os provadores ordenam várias amostras de acordo com a intensidade de determinada característica;

- Teste de comparação múltipla - os provadores avaliam as amostras, em função do grau de diferença em relação a uma amostra padrão. É um teste adequado para discriminações visuais, onde a fadiga é quase inexistente. De acordo com CHAIB (1973) no teste de comparação múltipla, que tem a finalidade de detectar diferenças de intensidade regular quando há pequeno efeito entre as amostras, o número de amostras a serem testadas deve ser de 1 a 4, a serem servidas de 1 a 6 e o número de provadores de 5 a 12.

1.3 - Equipe de provadores

A equipe deve ser selecionada pela sua capacidade de detectar diferenças. Nem todos os pesquisadores da área de análise sensorial estão de acordo com treinamento da equipe, alguns recomendam selecionar através de testes específicos (MORAES, 1988). A equipe de provadores pode apresentar respostas que indicarão: a preferência do consumidor, diferença entre as amostras, diferença e preferência entre as amostras, seleção da melhor amostra ou processo e determinação do grau ou nível de qualidade do produto (CHAIB, 1973).

O provador ideal, de acordo com MONTEIRO (1984), deve ter: boa saúde e apetite, alto grau de integridade, habilidade de concentração, sensibilidade média, curiosidade intelectual, capacidade de reproduzir os resultados e principalmente ter boa vontade.

O número mínimo de provadores é 4, embora alguns autores digam que uma equipe deve conter de 8 a 10. Uma equipe pequena de alta sensibilidade e habilidade em diferenciar amostras é preferível a uma equipe grande de menor sensibilidade (MORAES, 1988).

1.4 - Avaliação do pescado por análise sensorial

LEITÃO *et al.* (1976) estudaram as transformações microbiológicas, químicas e organolépticas em sardinhas armazenadas sob refrigeração em câmara frigorífica à temperaturas de 0 a 2°C e concluíram que a avaliação organoléptica mostrou uma boa correlação com as contagens microbiológicas.

MORAIS *et al.* (1979) avaliaram a qualidade de conservas de sardinha elaborada com peixe congelado em túnel a - 40°C durante 4 horas e com amostras frescas. Foram avaliados o odor, sabor e textura dos produtos. Os autores verificaram pelos testes sensoriais que a sardinha congelada para fins de conservação em óleo, em relação à sardinha fresca, facilita a penetração do sal. A textura da sardinha congelada processada foi considerada levemente rija e seca, e a cor do músculo mais escura e avermelhada, quando comparada com a sardinha fresca.

BORDERIAS *et al.* (1983) analisaram a textura de filés de peixes pelos métodos sensorial e instrumental. Para isso treinaram seis pessoas nos conceitos básicos de análises descritivas e terminologia. Foram testadas as seguintes características: molhabilidade (liberação de água na compressão), firmeza (força requerida para comprimir o material entre os molares ou entre a língua e palato), elasticidade (habilidade do material em retornar a sua forma original após deformação), coesividade (extensão para o qual o material pode ser deformado antes de se romper), dureza (resistência à mastigação) e suculência (sensação de aumento de fluidos livres na boca durante a mastigação). De acordo com os autores não foi encontrada correlação significativa entre os dados de textura pelos métodos sensorial e instrumental.

De acordo com SAINCLIVIER (1993) a textura do músculo de pescado fresco não é tão importante para o consumidor quanto é a textura da carne bovina. Principalmente em razão do teor de proteínas do tecido conjuntivo e de uma estrutura morfológica diferente. A textura do músculo do pescado depende da espécie, idade, tamanho e do estado nutricional.

O frescor é o ponto mais importante da avaliação da qualidade do pescado, e numerosas pesquisas são efetuadas para se chegar a um consenso dos métodos adequados. Para analisar o frescor do pescado existem tabelas de cotação, mas em geral são empregadas para pescados inteiros onde são avaliados a pele, os olhos, as brânquias, a rigidez, o peritônio, e a coluna vertebral. Quando a amostra é apresentada em forma de postas ou filés a apreciação é mais difícil, o número de caracteres de apreciação se restringe. Tudo o que é relativo à cabeça, vísceras, rigidez não é mais utilizado.

Ainda segundo SAINCLIVIER (1993) a qualidade organoléptica (aspecto, odor, cor, textura e sabor) diminui em função do tempo de estocagem no estado congelado. As principais modificações são em relação à textura e sabor e em menor quantidade em relação à cor. Alterações físicas (exsudação e textura) começam a aparecer após 2 meses de estocagem a -20°C , o músculo torna-se rígido somente após 3 meses. Porém uma diminuição significativa da qualidade global é observada somente a partir de 6 a 12 meses de estocagem. As modificações de cor, devido ao congelamento ou estocagem a baixa temperatura, não são muito importantes, mas suficientes para acarretar uma perda de valor do pescado. Essas alterações são devidas principalmente a uma oxidação e rancidez do produto.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Congelamento e marinagem

As sardinhas (*sardinella pilchardus*) usadas neste experimento foram adquiridas na peixaria Cabanas (Montpellier-França) em janeiro de 1999. Nos laboratórios do CIRAD foram filetadas e congeladas em salmoura 23% NaCl a -20°C por 10 minutos e 2 horas e em câmara frigorífica a -20°C sem imersão (métodos descritos no Capítulo 1). Parte das amostras foi descongelada em água corrente à temperatura ambiente por 5 minutos e em seguida lavadas em água deionizada por 15 segundos e secas em papel absorvente. Logo após foi feita a marinagem por imersão em solução contendo 3,3% de NaCl e 3,5% de ácido acético por 45 minutos (mesmo processo utilizado no Capítulo 2). As amostras congeladas foram armazenadas a -20°C e as marinadas a $2,5^{\circ}\text{C}$, para serem analisadas durante a estocagem.

Os teores de sal e umidade (em g/100g) das amostras congeladas e marinadas são apresentados na Tabela 3.1. As amostras não foram lavadas antes destas determinações, já que não o seriam também antes das análises sensoriais. O teor de lipídeos da matéria prima utilizada foi de 6,77g/100g em base úmida e 21,41g/100g em base seca.

Tabela 3.1 - Teor de sal e umidade dos produtos congelados e marinados

método de congelamento	amostra congelada		amostra marinada	
	Teor de umidade	Teor de sal	Teor de umidade	Teor de sal
câmara frigorífica	$77,52 \pm 0,43$	$0,24 \pm 0,02$	$71,92 \pm 0,11$	$1,66 \pm 0,03$
imersão 10min	$75,60 \pm 0,57$	$3,13 \pm 0,06$	$74,45 \pm 0,14$	$2,50 \pm 0,01$
imersão 2h	$76,67 \pm 0,53$	$4,77 \pm 0,16$	$74,99 \pm 0,04$	$2,86 \pm 0,02$

± (desvio padrão)

2.2 - Análise sensorial

2.2.1 - Preparo da equipe

Uma equipe de 10 provadores de ambos os sexos, escolhidos entre funcionários e estagiários do CIRAD, participaram dos testes sensoriais. A equipe foi treinada utilizando filés de sardinhas que passaram por diferentes processos, a fim de se obter amostras de diferentes aparência, cor, odor e textura. Aos provadores foi pedida uma descrição das amostras indicando se existia diferença entre elas e quais os critérios mais importantes para caracterizá-las. Os termos descritivos mais citados foram selecionados para os testes.

2.2.2 - Preparo da amostra

As amostras que estavam congeladas foram descongeladas em água corrente (como descrito no Capítulo 1) e distribuídas em pratos de papelão e identificadas como amostras A, B e C. As amostras marinadas foram secas levemente em papel absorvente e distribuídas da mesma maneira. Foram colocados três filés de cada amostra em cada prato, e a análise foi feita em duas etapas, primeiro as amostras congeladas e depois as marinadas.

2.2.3 - Método sensorial

O método sensorial empregado foi o de comparação múltipla, onde uma amostra (filé de sardinha fresco, sem nenhum processamento) foi apresentada como referência aos provadores juntamente com as três amostras que passaram pelo processo de congelamento. Foi pedido ao provador que atribuisse valores às amostras codificadas em comparação com a referência (R), usando a seguinte escala de pontos: 1 a 2, inferior à referência; 3, nenhuma diferença; e 4 a 5, superior à referência. Foram analisados a cor, a

textura, o odor e a aparência dos filés. Foi pedido também aos julgadores que atribuissem uma nota global ao produto analisado.

Dentre as cores citadas como importante pelos julgadores durante o treinamento da equipe, decidiu-se reter o verde, cinza, amarelo, rosa, marrom e branco, já que, devido a heterogeneidade da amostra, não foi possível se chegar a uma cor característica, ou cor predominante do filé. O odor foi analisado quanto à presença ou não de odor a ranço. Quanto à textura os critérios analisados foram quebradiço (que se quebra com facilidade, frágil), seco/úmido (se o filé encontrava-se com a superfície ressecada ou levemente molhada) e pegajoso (que pega ou adere com facilidade). Quanto ao aspecto foi escolhido o brilho como critério.

Para o produto marinado foi utilizado o mesmo método e mesmos critérios, com um produto marinado a partir do filé fresco como referência. A marinagem da amostra referência foi feita na véspera de cada análise sensorial.

Os testes sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial do CIRAD, cujas instalações incluem cabines individuais para testes com controle de iluminação.

A ficha utilizada para as avaliações é apresentada no Apêndice 6. Foram utilizadas duas fichas por provador em cada análise, uma para o produto congelado e outra para o marinado.

2.3 - Análise estatística

As respostas dos provadores foram avaliadas utilizando um programa denominado ULISI, desenvolvido pelo INRA (Instituto Nacional de Pesquisa Agrônômica) e comercializado por SERISUD. O sistema é constituído de um computador, um scanner a infra-vermelho, impressora, de diversos programas e de fichas de degustação pré-

estabelecidas sobre as quais são impressos as descrições do produto analisado. Funciona por leitura ótica e leva cerca de 1 segundo para análise de cada folha.

O ULISI fornece os seguintes resultados estatísticos: média, variância, desvio padrão, mínimo e máximo. Faz um estudo do efeito produto pelo teste de Fisher, além do cálculo da inércia de cada produto em torno de seu centro de gravidade, entre outros.

O sistema ULISI é atualmente empregado por diversos centros de pesquisa e empresas: Unidade de Pesquisa do Café e Cacau do CIRAD, INRA, Sindicato dos vinhos de Madiram, Liceu Agrícola de Montpellier, Sociedade dos Cognacs Martel, Rede Regional de Análise Sensorial do Languedoc Roussillon e outros.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Produto congelado

3.1.1 - Análise sensorial logo após o congelamento

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores médios obtidos pelos critérios avaliados durante a análise sensorial do produto logo após o congelamento. São também apresentados os efeitos devido ao produto e ao julgador obtidos de um teste de Fisher bem como o nível de significância do efeito produto que é a probabilidade de que este efeito não seja verdadeiro.

Não foi encontrada diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras em relação à cor, como pode ser visto pelo efeito do produto da Tabela 3.2, onde o F-Fisher (1,5) calculado pela razão da variância entre grupos e a variância no interior do grupo é inferior ao F teórico (3,42). Para as cores verde, rosa e branco foi verificado um efeito julgador, ou seja, uma diferença significativa entre as respostas dos julgadores, o que impediu que se tirassem conclusões precisas em relação ao efeito produto. O mesmo comportamento foi verificado em relação ao odor.

Quanto à textura observou-se que não existiu diferença significativa ($p < 0,05$) em relação ao critério “quebradiço” entre as amostras, nem com a referência. Para os critérios “seco/úmido” e “pegajoso” houve uma diferença significativa, com amostras congeladas por imersão apresentando-se mais úmida e mais pegajosa que a mostra congelada em câmara frigorífica e mais que a amostra referência (file fresco).

Em relação ao aspecto, existiu diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras, com 0,0002% de chances de que esta resposta não seja verdadeira (significância do efeito produto). As amostras congeladas por imersão apresentaram-se mais brilhantes do que a

amostra congelada em câmara frigorífica e também mais brilhantes do que a amostra referência. A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou-se menos brilhante do que a referência.

Todas as amostras apresentaram menor nota de aceitação global que a referência, sendo que as amostras congeladas por imersão apresentaram maior aceitação que a amostra congelada em câmara frigorífica.

Tabela 3.2 - Análise sensorial logo após o congelamento

critérios	câmara frigorífica		salmoura 10 min		salmoura 2 horas		efeito produto		efeito julgador F-Fisher = 2,56	significância efeito produto
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	F-Fisher = 3,42			
COR verde cinza amarelo rosa marrom branco	3,4	1,1	3,9	0,9	3,1	0,8	1,5	3,0	24,55%	
	3,6	1,3	3,7	0,7	3,3	1	0,2	0,8	78,85%	
	3,8	1,0	3,9	1,0	3,9	0,9	0,0	2,4	96,09%	
	3,0	1,2	2,6	0,9	2,3	0,7	1,1	3,2	34,27%	
	4,4	0,7	3,9	0,9	3,8	0,7	1,9	1,8	17,44%	
2,0	0,9	2,1	0,8	2,8	1,3	1,6	3,6	23,07%		
ODOR ranço	2,6	0,7	3,6	1,6	3,0	1,6	1,2	4,1	31,29%	
TEXTURA quebradiço seco/úmido pegajoso	3,4	1,2	3,0	0,7	3,2	1,0	0,4	1,2	64,29%	
	2,3	1,1	3,9	1,2	3,7	1,3	4,4	1,3	2,39%	
	3,2	1,2	4,1	0,8	4,3	0,7	3,6	0,5	4,13%	
ASPECTO fosco/brilhante	2,1	1,0	4,1	0,6	4,4	0,5	24,6	0,3	0,0002%	
NOTA GLOBAL	2,4	1,1	2,8	1,0	2,9	1,3	0,4	0,5	68,79%	

Na Tabela 3.3 é apresentada a análise de média com a mínima diferença significativa (MDS) entre elas. As letras a, b e c são utilizadas para indicar onde existe diferença entre as amostras e em relação à referência. As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si. Porém deve-se levar em conta se existiu ou não um efeito do produto nas análises, e ainda nos casos em que existiu um efeito julgador, a resposta não pode ser considerada.

Tabela 3.3 - Análise de médias da avaliação sensorial logo após o congelamento

critérios	amostra referência	câmara frigorífica	salmoura 10 min	salmoura 2 horas	MDS
COR					
verde	3,0 ^a	3,4 ^a	3,9 ^a	3,1 ^a	0,9
cinza	3,0 ^a	3,6 ^a	3,7 ^a	3,3 ^a	1,0
amarelo	3,0 ^a	3,8 ^a	3,9 ^a	3,9 ^a	0,9
rosa	3,0 ^a	3,0 ^a	2,6 ^a	2,3 ^a	0,9
marrom	3,0 ^a	4,4 ^b	3,9 ^b	3,8 ^b	0,7
branco	3,0 ^a	2,0 ^b	2,1 ^{ab}	2,8 ^{ab}	0,9
ODOR					
ranço	3,0 ^a	2,6 ^a	3,6 ^a	3,0 ^a	1,3
TEXTURA					
quebradiço	3,0 ^a	3,4 ^a	3,0 ^a	3,2 ^a	0,9
seco/úmido	3,0 ^{ab}	2,3 ^a	3,9 ^b	3,7 ^b	1,1
pegajoso	3,0 ^a	3,2 ^a	4,1 ^b	4,3 ^b	0,8
ASPECTO					
fosco/brilhante	3,0 ^a	2,1 ^b	4,1 ^c	4,4 ^c	0,7
NOTA GLOBAL	3,0 ^a	2,4 ^a	2,8 ^a	2,9 ^a	1,0

*As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si.

3.1.2 - Análise sensorial após 1 mês de estocagem

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores médios obtidos pelos critérios analisados após 1 mês de estocagem, como também os efeitos relativos aos produtos e aos julgadores obtidos de um teste de Fisher e o nível de significância do efeito produto.

Em relação à cor, somente para as cores rosa e marrom foi verificado diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras, com 2,2 e 2,5% de possibilidades de que estas respostas não sejam verdadeiras. As amostras congeladas apresentaram uma coloração rosa mais fraca que a referência, sendo as amostras congeladas por RCPI mais fracas que amostra congelada em câmara frigorífica. Quanto à cor marrom, a amostra congelada por ar frio apresentou uma coloração mais forte do que a referência e amostras congeladas por imersão coloração semelhante à referência.

As cores verde e amarelo apresentaram efeito julgador, ou seja, uma grande diferença entre as respostas dos julgadores.

As amostras não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) em relação ao odor, nem em relação a nenhum dos critérios de avaliação da textura. Não foi verificado efeito julgador para nenhum destes critérios. Quanto ao aspecto verificou-se que as amostras congeladas por imersão apresentaram mesmo brilho que a referência. A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou-se menos brilhante que as amostras congeladas por imersão.

Todas as amostras apresentaram menores nota de aceitação global que a referência.

Tabela 3.4 - Análise sensorial do produto congelado após 1 mês de estocagem

critérios	câmara frigorífica		salmoura 10 min		salmoura 2 horas		efeito produto		efeito julgador F-Fisher =2,37	significância efeito produto
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	F-Fisher =3,37			
COR										
verde	3,7	0,5	3,7	0,9	3,6	1,3	0,0	3,3	96,08%	
cinza	4,0	0,9	3,9	0,9	3,8	0,9	0,1	0,7	88,74%	
amarelo	3,7	0,9	3,9	1,0	3,6	1,3	0,2	5,4	81,99%	
rosa	2,2	0,8	1,7	0,9	1,2	0,4	4,4	0,8	2,20%	
marrom	3,4	0,3	2,1	1,1	2,1	1,0	4,2	1,8	2,58%	
branco	3,3	0,9	3,4	0,8	3,7	1,1	0,5	1,5	62,40%	
ODOR										
ranço	3,1	0,9	3,4	0,7	3,8	1,2	1,3	1,2	27,87%	
TEXTURA										
quebradiço	3,2	1,1	3,3	1,3	3,4	1,1	0,1	1,9	93,26%	
seco/úmido	2,4	1,0	2,7	1,2	3,0	1,0	0,7	1,3	48,20%	
pegajoso	3,1	1,0	3,4	1,3	3,5	1,0	0,3	2,1	70,78%	
ASPECTO										
fosco/brilhante	1,8	1,0	3,0	1,0	3,0	1,1	4,1	1,0	2,79%	
NOTA										
GLOBAL	2,2	0,9	2,5	0,8	2,0	0,9	0,8	1,7	43,85%	

A análise de média com a MDS obtida na avaliação sensorial após 1 mês de estocagem é apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Análise de médias da avaliação sensorial após 1 mês de estocagem

critérios	amostra referência	câmara frigorífica	salmoura 10 min	salmoura 2 horas	MDS
COR					
verde	3,0 ^a	3,7 ^a	3,7 ^a	3,6 ^a	0,8
cinza	3,0 ^a	4,0 ^b	3,9 ^b	3,8 ^{ab}	0,8
amarelo	3,0 ^a	3,7 ^a	3,9 ^a	3,6 ^a	0,9
rosa	3,0 ^a	2,2 ^b	1,7 ^{bc}	1,2 ^c	0,7
marrom	3,0 ^{ab}	3,4 ^a	2,1 ^b	2,1 ^b	1,0
branco	3,0 ^a	3,3 ^a	3,4 ^a	3,7 ^a	0,8
ODOR					
ranço	3,0 ^a	3,1 ^a	3,4 ^a	3,8 ^a	0,8
TEXTURA					
quebradiço	3,0 ^a	3,2 ^a	3,3 ^a	3,4 ^a	1,0
seco/úmido	3,0 ^a	2,4 ^a	2,7 ^a	3,0 ^a	1,0
pegajoso	3,0 ^a	3,1 ^a	3,4 ^a	3,5 ^a	1,0
ASPECTO					
fosco/brilhante	3,0 ^a	1,8 ^b	3,0 ^a	3,0 ^a	0,9
NOTA GLOBAL	3,0 ^a	2,2 ^{ab}	2,5 ^{ab}	2,0 ^b	0,8

*As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si.

3.1.3 - Análise sensorial após 2 meses de estocagem

Na Tabela 3.6 são apresentados os valores médios obtidos pelos critérios analisados após 2 meses de estocagem, como também os efeitos relativos aos produto e aos julgadores e o nível de significância do efeito produto.

As amostras não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) em nenhum dos critérios analisados. Porém em relação às cores verde, cinza, amarelo e marrom, todos os critérios de textura, aspecto e nota de aceitação global, foi verificado um efeito julgador, ou seja, resposta sem muita confiabilidade.

Tabela 3.6 - Análise sensorial do produto congelado após 2 meses de estocagem

critérios	câmara frigorífica		salmoura 10 min		salmoura 2 horas		efeito produto F-Fisher =3,37	efeito julgador F-Fisher =2,37	significância efeito produto	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão				
COR	verde	4,3	0,7	4,3	0,7	4,5	0,7	0,3	5,0	74,36%
	cinza	4,8	0,4	4,8	0,4	4,8	0,4	0,0	5,8	100,00%
	amarelo	4,4	0,5	4,3	0,5	4,4	0,7	0,1	7,7	90,52%
	rosa	1,7	0,7	1,6	0,5	1,3	0,5	1,4	1,3	26,60%
	marrom	3,7	1,2	3,8	1,0	3,8	0,9	0,0	11,8	100,00%
	branco	1,5	0,5	1,8	0,9	1,8	1,0	0,4	2,3	67,47%
ODOR										
ranço	3,4	1,1	4,1	0,7	4,2	0,8	2,4	2,1	11,22%	
TEXTURA	quebradiço	2,7	0,9	2,6	1,3	2,7	1,2	0,0	10,6	100,00%
	seco/úmido	2,0	0,8	1,8	0,6	2,2	0,9	0,6	3,8	55,68%
	pegajoso	2,4	1,3	3,1	1,7	2,9	1,4	0,6	9,7	55,68%
ASPECTO	fosco/brilhante	1,5	0,7	2,1	1,0	2,5	1,2	2,6	3,2	9,50%
	NOTA GLOBAL	1,8	0,6	1,6	0,7	2,1	0,7	1,3	3,7	29,10%

Na Tabela 3.7 é apresentada a análise de média com a menor diferença significativa entre elas obtidas com a análise sensorial após 2 meses de estocagem.

Tabela 3.7 - Análise de médias da avaliação sensorial após 2 meses de estocagem

critérios	amostra referência	câmara frigorífica	salmoura 10 min	salmoura 2 horas	MDS
COR					
verde	3,0 ^a	4,3 ^b	4,3 ^b	4,5 ^b	0,6
cinza	3,0 ^a	4,8 ^b	4,8 ^b	4,8 ^b	0,4
amarelo	3,0 ^a	4,4 ^b	4,3 ^b	4,4 ^b	0,5
rosa	3,0 ^a	1,7 ^b	1,6 ^b	1,3 ^b	0,5
marrom	3,0 ^a	3,7 ^a	3,8 ^a	3,8 ^a	0,9
branco	3,0 ^a	1,5 ^b	1,8 ^b	1,8 ^b	0,8
ODOR					
ranço	3,0 ^a	3,4 ^{ab}	4,1 ^b	4,2 ^b	0,8
TEXTURA					
quebradiço	3,0 ^a	2,7 ^a	2,6 ^a	2,7 ^a	1,0
seco/úmido	3,0 ^a	2,0 ^b	1,8 ^b	2,2 ^b	0,7
pegajoso	3,0 ^a	2,4 ^a	3,1 ^a	2,9 ^a	1,3
ASPECTO					
fosco/brilhante	3,0 ^a	1,5 ^b	2,1 ^{ab}	2,5 ^a	0,9
NOTA GLOBAL	3,0 ^a	1,8 ^b	1,6 ^b	2,1 ^b	0,6

*As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si.

3.1.4 - Resultados das avaliações sensoriais nos tempos $t = 0$ e após 1 e 2 meses de estocagem

Na Tabela 3.8 é apresentado o resumo dos resultados obtidos durante as análises sensoriais nos tempos $t = 0$ e após 1 e 2 meses de estocagem.

Ao analisar-se os resultados em relação ao tempo de estocagem pode-se verificar o mesmo comportamento para todas as amostras (exceto critério “quebradiço” e “seco/úmido” do produto congelado em câmara frigorífica). Em relação às cores verde, cinza e amarelo todas as amostras apresentaram maiores valores que a referência e apresentaram maiores valores no segundo mês de estocagem. As cores rosa e marrom apresentaram maiores valores no tempo $t = 0$ e diminuíram com o tempo de estocagem. Quanto à cor branca foi verificado um maior valor no segundo mês, com todas as amostras apresentando valores maiores do que a referência.

Em relação ao odor, verificou-se um aumento do odor a ranço com o tempo de estocagem para todas as amostras, com valores sempre maiores do que a amostra referência. Em todas as análises as amostras congeladas por imersão apresentaram maior índice que a amostra congelada em câmara frigorífica, isto devido, provavelmente, à presença do sal que favorece a oxidação,

Quanto à textura, todas as amostras apresentaram menor valor do critério “quebradiço” no segundo mês de estocagem, sendo que a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou-se mais quebradiça no tempo $t = 0$ e as amostras congeladas em salmoura, após 1 mês de estocagem. Após 1 mês e 2 meses as amostras apresentaram-se mais secas que a referência. Todas as amostras apresentaram-se mais “pegajosas” no tempo $t = 0$ e diminuiu com o tempo de estocagem.

Quanto ao aspecto brilhante foi verificado uma diminuição com o tempo de estocagem para todas as amostras. No segundo mês todas as amostras apresentaram-se

menos brilhantes do que a amostra referência. As amostras congeladas por imersão apresentaram-se mais brilhantes que a referência no tempo $t = 0$.

Em relação à nota de aceitação global verificou-se, uma diminuição com o tempo de estocagem, com todas as amostras apresentando menores valores que a referência em todas as análises. A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou valores variando de 1,8 a 2,4. As amostras congeladas por imersão durante 10 minutos e 2 horas apresentaram valores variando de 1,6 a 2,8 e 2,1 a 2,9, respectivamente.

3.2 - Produto marinado

3.2.1 - Análise sensorial logo após a marinagem

Na Tabela 3.9 são apresentados os valores médios obtidos pelos critérios analisados no tempo $t = 0$, como também os efeitos produto e julgador e o nível de significância do efeito produto para as amostras marinadas.

Foi verificado uma diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras para a cor cinza, com 0,0001% de possibilidade de que esta resposta não seja verdadeira. Existiu um efeito julgador para as cores verde, marrom e branco; para o critério seco/úmido, pegajoso; e quanto à nota de aceitação global, ou seja, houve uma diferença entre as respostas dos julgadores para estes critérios.

Quanto ao odor foi verificado que as amostras congeladas por imersão apresentaram um maior valor de odor a ranço do que a amostra congelada em câmara frigorífica e maior do que a referência, indicando início de rancificação destas amostras, auxiliadas pela presença do sal. A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou-se menos rançosa que a referência. Quanto ao aspecto brilhante verificou-se que as amostras congeladas por imersão apresentaram-se mais brilhantes que a referência, enquanto a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou-se menos brilhante.

Em relação à nota global foi observado que a amostra congelada em câmara frigorífica apresentou maior nota de aceitação global que as amostras congeladas por imersão e mesma nota que a referência.

Tabela 3.9 - Análise sensorial logo após a marinagem

critérios	câmara frigorífica		salmoura 10 min		salmoura 2 horas		efeito produto	efeito julgador	significância efeito produto
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	F-Fisher =3,42	F-Fisher =2,56	
COR verde cinza amarelo rosa marrom branco	3,0	0,5	3,6	0,7	3,4	0,9	1,5	7,2	24,33%
	3,0	0,5	4,6	0,5	4,6	0,5	27,0	0,5	0,0001%
	3,6	0,5	2,9	0,8	2,8	0,8	3,0	1,9	6,76%
	3,1	0,3	3,0	0,5	3,1	0,8	0,1	1,1	89,63%
	3,2	0,4	3,0	1,1	3,1	0,9	0,1	3,5	87,01%
	2,7	1,0	1,7	1,0	1,8	1,3	2,2	5,6	13,27%
ODOR raço	2,8	0,7	3,2	1,0	3,3	0,9	1,1	0,6	35,23%
TEXTURA quebradiço seco/úmido pegajoso	2,9	0,8	2,9	1,0	3,7	1,3	1,6	2,4	22,87%
	2,0	0,9	2,6	1,2	3,0	1,6	1,4	4,0	26,13%
	2,9	0,8	3,0	0,0	2,8	0,8	0,3	3,7	77,32%
ASPECTO fosco/brilhante	2,8	1,5	3,8	1,0	3,7	1,3	1,7	1,9	21,12%
NOTA GLOBAL	3,0	1,0	2,7	1,3	2,3	1,1	0,7	4,5	48,31%

Na Tabela 3.10 é apresentada a análise de média das amostras marinadas analisadas no tempo $t = 0$.

Tabela 3.10 - Análise de médias da avaliação sensorial logo após a marinagem

critérios	referência	câmara frigorífica	salmoura 10 min	salmoura 2 horas	MDS
COR					
verde	3,0 ^a	3,0 ^a	3,6 ^a	3,4 ^a	0,7
cinza	3,0 ^a	3,0 ^a	4,6 ^b	4,6 ^b	0,5
amarelo	3,0 ^{ab}	3,6 ^a	2,9 ^a	2,8 ^b	0,7
rosa	3,0 ^a	3,1 ^a	3,0 ^a	3,1 ^a	0,5
marron	3,0 ^a	3,2 ^a	3,0 ^a	3,1 ^a	0,8
branco	3,0 ^a	2,7 ^{ab}	1,7 ^b	1,8 ^b	1,0
ODOR					
ranço	3,0 ^a	2,8 ^a	3,2 ^a	3,3 ^a	0,8
TEXTURA					
quebradiço	3,0 ^a	2,9 ^a	2,9 ^a	3,7 ^a	1,0
seco/úmido	3,0 ^a	2,0 ^a	2,6 ^a	3,0 ^a	1,2
pegajoso	3,0 ^a	2,9 ^a	3,0 ^a	2,8 ^a	0,6
ASPECTO					
fosco/brilhante	3,0 ^a	2,8 ^a	3,8 ^a	3,7 ^a	1,2
NOTA GLOBAL	3,0 ^a	3,0 ^a	2,7 ^a	2,3 ^a	1,1

*As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si.

3.2.2 - Análise sensorial após 1 mês de estocagem

Na Tabela 3.11 são mostrados os valores obtidos pelos critérios analisados após 1 mês de estocagem, como também os efeitos devido aos produtos e aos julgadores e o nível de significância do efeito produto.

As amostras apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) em relação às cores verde, cinza, amarelo e branco. Todas as amostras apresentaram maiores valores para as cores verde, cinza e amarelo que a referência, e menores valores em relação à cor branca. As amostras congeladas por imersão apresentaram maiores valores para as cores verde e cinza que a amostra congelada em câmara frigorífica e menores valores para as cores amarelo e branco. Foi verificado efeito julgador para as cores verde, rosa e marrom.

As amostras não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) para os critérios de odor, textura e aspecto e nota de aceitação global, mas apresentaram efeito julgador para estes critérios.

Tabela 3.11 - Análise sensorial do produto marinado após 1 mês de estocagem

critérios	câmara frigorífica		salmoura 10 min		salmoura 2 horas		efeito produto	efeito julgador	significância efeito produto
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	F-Fisher =3,37	F-Fisher =2,37	
COR									
verde	3,4	0,5	4,1	0,6	4,0	0,7	4,2	2,8	2,66%
cinza	3,1	0,6	4,6	0,5	4,4	0,5	23,3	0,5	0,00%
amarelo	4,6	0,5	4,1	0,6	4,1	0,3	3,6	0,7	4,02%
rosa	2,1	0,9	2,3	0,8	2,5	1,1	0,5	6,8	63,61%
marrom	2,7	1,2	3,2	0,9	3,2	0,9	0,8	4,7	47,29%
branco	1,8	0,4	1,2	0,4	1,3	0,5	5,3	0,8	1,18%
ODOR									
raço	2,9	0,9	3,2	1,3	3,1	1,1	0,2	6,5	82,81%
TEXTURA									
quebradiço	3,1	1,1	3,1	1,3	3,5	1,3	0,3	4,3	71,48%
seco/úmido	2,7	1,1	2,8	1,2	2,6	1,3	0,1	19,1	93,26%
pegajoso	3	0,7	2,9	0,7	3,2	0,9	0,4	4,8	68,75%
ASPECTO									
fosco/brilhante	2,6	1,2	3,2	1,4	3,4	1,2	1,1	10,5	34,73%
NOTA									
GLOBAL	2,2	1,1	2,2	0,8	2,4	0,7	0,2	3,0	84,46%

Na Tabela 3.12 é mostrada a análise de média e a MDS obtidas com a avaliação sensorial das amostras após 1 mês de estocagem.

Tabela 3.12 - Análise de médias da avaliação sensorial após 1 mês de estocagem

critérios	referência	câmara frigorífica	salmoura 10 min	salmoura 2 horas	MDS
COR					
verde	3,0 ^a	3,4 ^a	4,1 ^b	4,0 ^b	0,5
cinza	3,0 ^a	3,1 ^a	4,6 ^b	4,4 ^b	0,5
amarelo	3,0 ^a	4,6 ^b	4,1 ^c	4,1 ^c	0,4
rosa	3,0 ^a	2,1 ^b	2,3 ^{ab}	2,5 ^{ab}	0,8
marrom	3,0 ^a	2,7 ^a	3,2 ^a	3,2 ^a	0,9
branco	3,0 ^a	1,8 ^b	1,2 ^c	1,3 ^{bc}	0,4
ODOR					
ranço	3,0 ^a	2,9 ^a	3,2 ^a	3,1 ^a	1,0
TEXTURA					
quebradiço	3,0 ^a	3,1 ^a	3,1 ^a	3,5 ^a	1,1
seco/úmido	3,0 ^a	2,7 ^a	2,8 ^a	2,6 ^a	1,0
pegajoso	3,0 ^a	3,0 ^a	2,9 ^a	3,2 ^a	0,7
ASPECTO					
fosco/brilhante	3,0 ^a	2,6 ^a	3,2 ^a	3,4 ^a	1,1
NOTA GLOBAL	3,0 ^a	2,2 ^a	2,2 ^a	2,4 ^a	0,8

*As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si.

3.2.3 - Análise sensorial após 2 meses de estocagem

Na Tabela 3.13 são apresentados os valores médios obtidos pelos critérios analisados após 2 meses de estocagem, os efeitos dos produtos e dos julgadores e o nível de significância do efeito produto.

Foi verificada uma diferença significativa ($p < 0,05$) em relação às cores cinza e branco, e quanto ao aspecto brilhante. As amostras não apresentaram diferença em relação aos demais critérios. Foi observado efeito entre as respostas dos julgadores para as cores verde, rosa e marrom, para todos os critérios de textura e quanto à nota de aceitação global. Todas as amostras apresentaram maior odor a ranço que a referência e as amostras congeladas por RCPI mais rançosas que amostras congeladas em câmara frigorífica. As amostras apresentaram-se com menor nota de aceitação global que a referência. Sendo que aquelas congeladas por imersão apresentaram menor valor do que amostra congelada em câmara frigorífica.

Tabela 3.13 - Análise sensorial do produto marinado após 2 meses de estocagem

critérios	câmara frigorífica		salmoura 10 min		salmoura 2 horas		efeito produto	efeito julgador	significância efeito produto
	média	desvio padrão	média	desvio padrão	média	desvio padrão	F-Fisher =2,27	F-Fisher =2,37	
COR									
verde	3,8	0,4	4,0	0,7	4,3	0,8	1,5	2,6	24,33%
cinza	3,8	0,8	4,0	0,7	5,0	0,0	9,7	1,0	0,08%
amarelo	4,4	0,5	4,3	0,5	4,1	0,6	0,9	1,6	41,99%
rosa	2,5	0,7	2,7	0,7	2,8	0,8	0,4	14,1	67,47%
marrom	3,9	0,6	4,0	0,5	4,0	0,5	0,1	21,0	90,52%
branco	1,5	0,5	1,2	0,4	1,0	0,0	4,2	0,7	2,73%
ODOR									
raço	3,2	0,4	3,6	1,0	3,9	0,9	2,0	1,6	15,73%
TEXTURA									
quebradiço	3,0	0,8	3,0	1	3,2	1,0	0,1	3,6	90,52%
seco/úmido	2,6	1,0	2,9	2	2,4	1,0	0,6	2,7	55,68%
pegajoso	3,1	0,7	3,2	1,1	3,2	0,8	0,1	21,4	90,52%
ASPECTO									
fosco/brilhante	3,1	1,0	4,0	0,5	3,6	1,2	2,5	1,7	10,32%
NOTA GLOBAL	2,6	0,8	2,1	1,0	2,2	1,1	1,3	3,4	29,10%

Na Tabela 3.14 é apresentada a análise de média e MDS obtida com a análise após 2 meses de estocagem.

Tabela 3.14 - Análise de médias da avaliação sensorial após 2 meses de estocagem

critérios	referência	câmara frigorífica	salmoura 10 min	salmoura 2 horas	MDS
COR					
verde	3,0 ^a	3,8 ^b	4,0 ^b	4,3 ^b	0,6
cinza	3,0 ^a	3,8 ^b	4,0 ^b	5,0 ^c	0,5
amarelo	3,0 ^a	4,4 ^b	4,3 ^b	4,1 ^b	0,5
rosa	3,0 ^a	2,5 ^a	2,7 ^a	2,8 ^a	0,6
marrom	3,0 ^a	3,9 ^b	4,0 ^b	4,0 ^b	0,4
branco	3,0 ^a	1,5 ^b	1,2 ^{bc}	1,0 ^c	0,3
ODOR					
ranço	3,0 ^a	3,2 ^{ab}	3,6 ^{ab}	3,9 ^b	0,7
TEXTURA					
quebradiço	3,0 ^a	3,0 ^a	3,0 ^a	3,2 ^a	0,9
seco/úmido	3,0 ^a	2,6 ^a	2,9 ^a	2,4 ^a	0,9
pegajoso	3,0 ^a	3,1 ^a	3,2 ^a	3,2 ^a	0,6
ASPECTO					
fosco/brilhante	3,0 ^a	3,1 ^a	4,0 ^b	3,6 ^{ab}	0,8
NOTA GLOBAL	3,0 ^a	2,6 ^a	2,1 ^a	2,2 ^a	0,9

*As médias marcadas com a mesma letra, numa mesma linha, não diferiram significativamente ($p < 0,05$) entre si.

3.2.4 - Resultados das avaliações sensoriais nos tempos $t = 0$ e após 1 e 2 meses de estocagem

A Tabela 3.15 é um resumo dos valores dos critérios obtidos durante as análises nos tempos $t = 0$ e após 1 e 2 meses de estocagem.

Quando se analisou os valores obtidos para os critérios avaliados durante a estocagem, verificou-se que a cor branca diminui com o tempo de estocagem, com todas as amostras apresentando menores valores que a referência. As demais cores não apresentaram tendência de comportamento.

Quanto ao odor a ranço verificou-se um aumento com o tempo de estocagem, com amostras apresentando valores maiores que a referência, exceto para tempo $t = 0$ e 1 mês da amostra congelada em câmara frigorífica que apresentou valores menores que a referência.

Em relação à textura verificou-se que todas as amostras apresentaram-se mais secas que a referência em todas as análises. E as amostras apresentaram-se mais pegajosas no segundo mês de estocagem.

Quanto à nota de aceitação global, todas as amostras obtiveram notas menores que a referência em todas as análises, com valores variando de 2,2 a 3,0 para a amostra congelada em câmara frigorífica; 2,1 a 2,7 e 2,2 a 2,4 para as amostras congeladas por imersão durante 10 minutos e 2 horas, respectivamente.

4 - CONCLUSÕES

Análise sensorial do produto congelado

COR: As cores verde, cinza e amarelo se acentuam com o tempo de estocagem, e todas as amostras apresentaram valores mais elevados que a referência; rosa e marrom diminuem no primeiro mês e voltam a aumentar após 2 meses de estocagem, sempre com valores menores que o da referência; o branco aumentou no primeiro mês e voltou a diminuir no segundo mês de estocagem, os valores do primeiro mês apresentaram-se maiores que a referência. Somente para as cores rosa e marrom no primeiro mês existiu diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras.

ODOR: A rancidez aumentou com o tempo de estocagem, com todas as amostras apresentando-se mais rançosas que a referência. As amostras congeladas por imersão apresentaram-se mais rançosas que a amostra congelada em câmara frigorífica. Estes resultados não foram significativamente ($p < 0,05$) diferentes.

TEXTURA: A amostra congelada em câmara frigorífica tornou-se menos quebradiça com o tempo de estocagem, enquanto que para as amostras congeladas por RCPI este critério aumentou no primeiro mês e voltou a diminuir no segundo mês de estocagem. Somente nas análises do segundo mês as amostras apresentaram-se menos quebradiças que a referência. Estas diferenças foram significativas ($p < 0,05$) somente para os critérios seco/úmido e pegajoso, logo após o congelamento.

ASPECTO: Todas as amostras apresentaram-se menos brilhantes com o tempo de estocagem. Logo após o congelamento as amostras congeladas por imersão apresentaram-se mais brilhantes que a referência. Essa diferença não foi significativa ($p < 0,05$) no segundo mês de estocagem.

Tabela 3.15 - Resultados obtidos durante as análises sensoriais nos tempos t = 0 e após 1 e 2 meses de estocagem

critérios	cong. câmara frigorífica		salmoura 10 min		salmoura 2 horas		
	t=0	t=1	t=1	t=2	t=0	t=1	t=2
COR							
verde	3,0	3,4	3,6	4,1	3,4	4,0	4,3
cinza	3,0	3,1	4,6	4,6	4,6	4,4	5,0
amarelo	3,6	4,6	2,9	4,1	2,8	4,1	4,1
rosa	3,1	2,1	3,0	2,3	3,1	2,5	2,8
marrom	3,2	2,7	3,0	3,2	3,1	3,2	4,0
branco	2,7	1,8	1,7	1,2	1,8	1,3	1,0
ODOR							
raço	2,8	2,9	3,2	3,2	3,3	3,1	3,9
TEXTURA							
quebradiço	2,9	3,1	2,9	3,1	3,7	3,5	3,2
seco/úmido	2,0	2,7	2,6	2,8	3,0	2,6	2,4
pegajoso	2,9	3	3,0	2,9	2,8	3,2	3,2
ASPECTO							
fosco/brilhante	2,8	2,6	3,8	3,2	3,7	3,4	3,6
NOTA GLOBAL	3,0	2,2	2,7	2,2	2,3	2,4	2,2

NOTA GLOBAL: A nota de aceitação global diminuiu com o tempo de estocagem. Todas as amostras apresentaram menores valores que a referência. Estes resultados não foram significativos ($p < 0,05$) em nenhuma das análises.

Análise sensorial do produto marinado

COR: As cores verde e cinza se acentuaram com o tempo de estocagem para todas as amostras, com valores sempre maiores que os da referência. O mesmo comportamento foi observado para a cor amarela das amostras congeladas por RCPI. Para a amostra congelada em câmara frigorífica a cor amarela aumentou no primeiro mês e voltou a diminuir no terceiro mês de estocagem. A cor rosa, para todas as amostras, diminuiu no primeiro mês e voltou a aumentar no segundo mês de estocagem. Mesmo comportamento observado para a cor marrom da amostra congelada em câmara frigorífica. Para as amostras congeladas por imersão, a cor marrom aumentou com o tempo de estocagem, com valores sempre maiores que os da referência. A cor branca diminuiu com o tempo de estocagem para todas as amostras, com valores menores que os da referência. Nem todas as respostas foram significativamente diferentes ($p < 0,05$).

ODOR: O odor a ranço aumentou com o tempo de estocagem. As amostras congeladas por RCPI apresentaram-se mais rançosas que amostra congelada em câmara frigorífica e mais que a referência. Valores não significativamente diferentes.

TEXTURA: Em nenhum dos critérios usados para avaliar a textura foi apresentado uma tendência de comportamento. Nenhuma das respostas apresentou diferença significativa ($p < 0,05$).

ASPECTO: A amostra congelada em câmara frigorífica apresentou-se menos brilhante que a referência. As amostras congeladas por imersão apresentaram-se mais brilhantes,

valores estes que diminuíram no primeiro mês e voltaram a aumentar no segundo mês de estocagem. Somente as respostas da análise do segundo mês foram significativamente diferentes.

NOTA GLOBAL: As amostras não apresentaram tendência de comportamento. Todos os valores foram menores que o da referência. As respostas não foram diferentes significativamente ($p < 0,05$).

De acordo com os resultados apresentados aqui podemos concluir que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) em relação a cor, odor, textura, aspecto e aceitação global entre as amostras congeladas pelos diferentes métodos, nem entre as amostras marinadas.

CONCLUSÃO FINAL

De todos os dados apresentados neste trabalho, chegou-se às seguintes conclusões:

Produto Congelado

- O congelamento por imersão é um método mais rápido do que o congelamento por ar frio, o que está de acordo com trabalhos prévios (LUCAS e RAOULT-WACK, 1996 e ROBERTSON *et al*, 1976). O equilíbrio térmico foi alcançado após 7 minutos para as amostras congeladas por RCPI e 3 horas por ar frio.
- Mesmo após 15 dias de imersão o equilíbrio mássico não foi atingido, o produto continuou a ganhar sal e água, chegando a cerca de 18 e 20g por 100g de produto, respectivamente.
- O produto congelado em câmara frigorífica perdeu água durante o congelamento, devido a exsudação, enquanto que o congelado por RCPI ganhou água com o tempo de imersão.
- As amostras congeladas por imersão continuaram ganhando sal mesmo após estarem congeladas, o que é denominado por alguns autores de penetração secundária de sal. Após 3 horas de imersão foi verificado um descongelamento na superfície destes filés, isto devido provavelmente, ao aumento da concentração de sal na amostra.
- Não foi verificada diferença de cor, pelo método instrumental, entre as amostras congeladas pelos diferentes processos. Por análise sensorial, somente para as cores rosa e marrom, foi observado diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras.
- As amostras congeladas por RCPI apresentaram maior capacidade de retenção de água e menor exsudação do que aquelas congeladas por ar frio, isto devido provavelmente ao sal presente na amostra, que a pequenas concentrações aumenta a CRA. Também foi observado

um maior rendimento (cerca de 10% a mais) para as amostras congeladas por imersão, em razão do ganho de sal e água durante o congelamento.

- Não foi verificada diferença significativa ($p < 0,05$) de odor, textura, aspecto e aceitação global, por análise sensorial, entre as amostras congeladas pelos diferentes métodos.

Produto Marinado

- Durante o processo de marinagem as amostras que foram congeladas em câmara frigorífica apresentaram uma maior perda de água do que as amostras congeladas por imersão, tanto para o produto que foi marinado logo após congelamento, como para aqueles marinados após um mês de estocagem.
- As amostras que foram congeladas por ar frio ganharam sal durante a marinagem, enquanto que as congeladas por imersão perderam sal na solução de marinagem. Isto devido às diferenças de concentração de sal entre as amostras e solução de marinagem.
- Não foi verificada diferença de cor, entre as diferentes amostras marinadas, pelo método instrumental, nem por análise sensorial.
- As amostras que foram marinadas logo após o congelamento não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) de capacidade de retenção de água, nem de quantidade de água exsudada durante o cozimento, enquanto que para as amostras marinadas após um mês de estocagem, aquelas que foram congeladas por ar frio apresentaram maior CRA e menor quantidade exsudado do que aquelas congeladas por RCPI.
- As amostras congeladas por imersão apresentaram um maior rendimento do que as amostras congeladas por ar frio, resultado do ganho de sal e água das amostras congeladas por RCPI. As amostras que foram marinadas logo após o congelamento apresentaram um maior

rendimento do que aquelas marinadas após um mês de estocagem, isto devido a um maior exsudado da amostra após um mês de estocagem.

— Não foi verificada diferença significativa ($p < 0,05$) de odor, textura, aspecto e aceitação global, por análise sensorial, entre as amostras marinadas.

Com os resultados apresentados aqui podemos concluir que o processo de congelamento por imersão é mais vantajoso em relação ao congelamento por ar frio, por ser um processo mais rápido, como também por apresentar melhores resultados de CRA e exsudação, e maior rendimento. O congelamento por imersão em solução salina pode ser utilizado como um pré-processamento da defumação, marinagem, secagem, fornecendo um produto salgado com características semelhantes ao pescado fresco. O produto pode ser utilizado tanto logo após congelamento, como após um curto período estocagem.

Um dos inconvenientes do RCPI é a impregnação do sal pelo produto. Adicionando-se açúcar à solução de resfriamento ou congelamento, a amostra ganharia menos sal e provavelmente menos água. Desta maneira, o produto poderia ser estocado na própria solução, o que pode ser considerado de interesse industrial nos casos de barcos pesqueiros que partem por cerca de 15 dias ao mar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFNOR - Association Française de Normalisation, NF V 04-401, 1968.
- AFNOR - Association Française de Normalisation, NF V 05-108, 1970
- AFNOR - Association Française de Normalisation, ISO/CD 3960, 1996.
- ALMY, L.H.; FIELD, E. The preservation of fish frozen in chilled brine. I - The penetration of salt. **The Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. p.927-30, oct. 1921.
- ARAÚJO, G.A.; AMÉLIA, M.; MORAIS, C e GEROMEL, E.J. **Utilização de sardinhas congeladas para a produção de conservas**. IN: Seminário sobre a Industrialização de Conservas de Pescado. Vol 1, p.v.1 - v.16, 1980
- BELTRÁN, A.; MORAL, A. The effects of fat content and storage temperature on the storage life of smoked sardine fillets (*Sardina pilchardus* W.) prepared from frozen sardine. **Food Chemistry**, v.42, p.347-356, 1991.
- BERTULLO, V.H. **Tecnología de los productos e subproductos de pescados, moluscos y crustáceos**. 1ª edição. Buenos Aires: Editorial Hemisferio Sur, 1975.
- BOBBIO, P.A. & BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. Fundação Cargill, Campinas, 1984.
- BOHUON, P. **Déshydratation-impregnation par immersion en solutions ternaires: études des transports d'eau et de solutes sur gel et produits d'origine animale**. Montpellier, 1995. PhD Thesis - Université Montpellier II.

- BORDERIAS, A.J.; LAMUA, M. & TEJADA, M. Texture analysis of fish fillets and minced fish by both sensory and instrumental methods. **Journal Food Technology**, 18, p. 85-95, 1983.
- BRANDÃO, M.L.C.C. e FURLANETTO, S.M.P. Determinação quantitativa de alguns grupos de microrganismos em sardinhas (*Sardinella aurita*) vendidas em mercados e feiras livres do município de São Paulo, 1978. **Revista de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 4 (2), p.158-180, 1984.
- BURGESS, G.H.O.; CUTTING, C.L.; LOVERN, J.A.; WATERMAN, J.J. **El Pescado y las industrias derivadas de la pesca**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1987.
- CANNON, J.E.; McKEITH, F.K.; MARTIN, S.E.; NOVAKOFSKI, J.; CARR, T.R. Acceptability and shelf-life of marinated fresh and precooked pork. **Journal of Food Science**, v.58, n. 6, 1993.
- CHAIB, M.A. **Métodos de avaliação da textura da carne**. Campinas, 1973. 98p. Tese (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- CHOUROT, J.M. **Contribution à l'Étude de la Décongélation sous Haute Pression Étude Expérimentale et Modélisation**. Nantes, 1997. Thèse (Doctorat) - École Doctorale Sciences pour l'Ingénieur de Nantes.
- CIPOLLETTI, J.C.; ROBERTSON, G.H.; FARKAS, D.F. Freezing of Vegetables by Direct Contact with Aqueous Solutions of Ethanol and Sodium Chloride. **Journal of Food Science**, v.42, n.4, p. 911-916, 1977.
- CLUCAS, I.J. **Fish Handling, Preservation and Processing in the Tropics: Part I**. London, Tropical Products Institute, 1981.

- COLLIGNAN, A.; MENS, F.; POLIGNÉ, I. **Etude et Optimisation de l'Operation de Marinage par Douchage**. 1996. 101p. Rapport final d'étude, Département des Systèmes Agroalimentaires et Ruraux CIRAD-SAR.
- CRÉPEY, J.R.; MAIREY, D. Essai d'Application de la Méthode de Décongélation Électronique à la Sardine Congelée Destinée à la Conserve. In: KREUZER, R. **Freezing and Irradiation of Fish**. London: Fishing news (Books) Limited, 1969, p.206-212.
- DALCQ, P. La Congélation du Poisson par Immersion dans une Saumure de Chlorure de Calcium. In: KREUZER, R. **Freezing and Irradiation of Fish**. London: Fishing news (Books) Limited, 1969. p. 85-90.
- GEROMEL, E.J.;FORSTER, R.J. **Princípios Fundamentais em Tecnologia de Pescados**. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciências e Tecnologia e Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1982.
- GEROMEL, E.J.; NEVES FILHO, L.C.; CARVALHO JR., B.C.C. A Taxa de Congelação e sua Influência na Qualidade do Pescado Congelado. **Revista Nacional da Pesca**. n.133, ano XV, abril, 1974.
- HALÁSZ, L.; PINHEIRO, C.P.; ARAUJO FILHO, E.N.; SATO, G.T.; YOSIMURA, I.Y.; TAYAR, Y & LACERDA, R. **Refrigeração**. Governo do Estado de S. Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Coordenadoria da Indústria e Comércio. 1982.
- HANSEN, P. Fish Preservation Methods. In: CONNELL, J.J. **Advances in Fish Science and Technology**. England; Fishing News Books Ltd, 1980.
- HOLSTON, J.; POTTINGER, S.R. Some Factors Affecting the Sodium Chloride Content of Haddock During Brine Freezing and Water Thawing. **Food Technology**, v.8, n.9, p. 1954.

- JONES, N.R. Fish as a Raw Material for Freezing: Factors Influencing the Quality of Products Frozen at Sea. In: KREUZER, R. **Freezing and Irradiation of Fish**. England: Fishing News (Books) Ltd, 1969.
- JOHNSEN, G. Colour Measurements in Farmed Salmon and trout. **Science et Technologie du Froid**. Réfrigération et Congélation des Nouveaux Produits à Base de Poissons. Institut International du Froid. 1990.
- KARAÇAM, H.; BORAN, M. Quality Changes in Frozen Whole and Guttred Anchovies During Storage at -18°C. **International Journal of Food Science and Technology**, v.31, p.527-531, 1996.
- KARLSSON, A.; ANDERSSON, A.; LUNDSTRÖM, K.; RIDDERSTRALE, Y. Influence of Marinade pH on Muscle Fibre Area and Water Holding Capacity of Raw Porcine Longissimus Dorsi Muscle. **Fleischwirtschaft**, v.76, n.6, p.634-636, 1996.
- KHAYAT, A.; SCHWALL, D. Lipid oxidation in Seafood. **Food Technology**, v.37, n.7, p.130-140, July 1983.
- KIETZMANN, U.; PRIEBE, K.; RAKOW, D.; REICHSTEIN, K. **Inspeccion Veterinaria de Pescados**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1974.
- KNOCKAËRT, C. **Les marinades des produits de la mer**. Collection «Valorisation des produits de la mer». Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer-IFREMER, 1989.
- LEITÃO, M.F.F.; FALOMIR, C.O.; SANTOS, L.C.; MIYA, E.E.; SHIROSE, I.; KAI, M. Transformações microbiológicas, químicas e organolépticas em sardinhas (*Sardinella aurita*) armazenadas sob refrigeração. **Coletânea do ITAL**, 7: 117-137, 1976.

- LUCAS, T.; RAOULT-WACK, A. L. Immersion Chilling and Freezing: Phase Change and Mass Transfer in Model Food. **Journal of Food Science**, v.61, n.1, p.127-131, 1996.
- LUDORFF, W. & MEYER, V. Fische und fisch erzeugnisse. IN: Food Chemistry (edited by H.D. Belitz e W Grosch), Berlin: Springer Verlag. p. 463, 1973. *Apud:* **International Journal of Food Science and Technology**. 31, 527-531, 1996.
- MALLE, P. LE PEZENNEC, I. Rapid determination of fish freshness by evaluation of ATP degradation reflected in K value. **Sciences des Aliments**, 12, p. 257-269, 1992.
- MENS, F. **Valorisation des produits de la mer en Languedoc-Roussillon. Mise au point de produits de la mer faiblement marinés. Etudes sur la moule de pleine mer de Sète, la sardine et l'anchois méditerranéens.** Rapport présenté au Département des Systèmes Agroalimentaires et Ruraux CIRAD-SAR, 1996.
- MONTEIRO, C.L.B. **Técnicas de avaliação sensorial.** Universidade Federal do Paraná, CEPPA, 2ª edição. Curitiba, 1984.
- MORAES, M.A.C. **Métodos para avaliação sensorial dos alimentos.** Editora da UNICAMP, 6ª edição. Campinas, 1988.
- MORAIS, C.; KAI, M.; MORI, E.E.M.; FIGUEIREDO, I.B.; RUIVO, U.E. Avaliação da Qualidade de Conservas de Sardinha (*Sardinella brasilienses*) Elaborada com Peixe Congelado. **Boletim da SBCTA**, v.49, p. 71-81, set. 1979.
- MORI, E.E.M. **Análise sensorial de produtos de pescado no Instituto de tecnologia de Alimentos.** IN: Controle de Qualidade do Pescado. Leopoldianum Editora e Edições Loyola. São Paulo, 1988.
- MOSKOVITZ, H. **Applied sensory analysis of foods.** Vol 1. CRC Press, Flórida, 1988.

- NEVES FILHO, L.C. **Estudo de algumas variáveis no resfriamento contínuo por imersão de frango.** Campinas, 1978. 164p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimento e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.
- NEVES FILHO, L.C. **Refrigeração na Indústria de Alimentos.** Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos. Vol. 2, 1992
- NEVES FILHO, L.C.; GEROMEL, E.J.; CARVALHO JR., B.C. Congelamento, armazenamento e distribuição de pescado. **Revista Nacional da Pesca.** n.129, ano XV, nov. 1973.
- NUNES, M.L. Sardine *Sardina pilchardus* Characterization: seasonal variation and shelf life during iced storage. **Processing and Quality of Foods.** Elsevier Applied Science. London - New York (s.d.). p. 3311-3325.
- NUNES, M.L.; MENDES, R. ; BATISTA, I. The effect of freezing on the frozen storage stability of sardine. **C.R. 17e Cong. Int. Froide.** Vienne, 1987.
- NUNES, M.L.; MENDES, R. ; CAMPOS, R.M.; BADARRA, N. Characterization of fatty acids and lipid classes of sardine (*Sardina pilchardus*) and its variation with season. **Refrigeration Science and Technology.** Commission C2, Aberdeen (United Kingdom), 1990.
- ÓLAFSDÓTTIR, G. MARTINSDÓTTIR, E., OEHLenschLÄGER, J., DALGAARD, P., JENSEN, B., UNDELAND, I., MACKIE, I.M., HENEHAN, G., NIELSEN, J. and NILSEN, H. Methods to evaluate fish freshness in research and industry. **Trends in Food Science and Technology.** vol 8, 258-265, 1997.

- PLANCK, R. **Empleo del frío en la industria de la alimentacion.** Editorial Reverté, S.A. Barcelona, 1963.
- POLIGNÉ, I. **Etude et optimisation d'anchois faiblement marinés par deshydratation-impregnation par immersion.** 1997. 33p. DEA-Sciences des Aliments, Université Bordeaux I, Institut des Sciences et Techniques des Aliments de Bordeaux..
- RABELO, A.M.A., Métodos sensoriais para análise do pescado. IN: **Controle de Qualidade do Pescado.** Leopoldianum Editora e Edições Loyola. São Paulo, p. 106-116, 1988.
- RANKEN, M.B.F. Evaluation of Moderns Techniques and Equipements for Freezing Whole Fish at Sea. In: KREUZER, R. **Freezing and Irradiation of Fish.** England: Fishing News (Books) Ltd, 1969, 1-23.
- RAOULT-WACK, A.L. Recent Advances in Osmotic Dehydration of Foods. **Trends in Food Science & Technology**, v.5, aug. 1994.
- ROBERTSON, G.H.; CIPOLLETTI, J.C.; FARKAS, D.F.; SECOR, G.E. Methodology for Direct Contact Freezing of Vegetables in Aqueous Freezing Media. **Journal Food Science and Technology.** v.41, p.845-851, 1976.
- RODGER, G.; HASTINGS, R.; CRYNE, C.; BAILEY, J. Diffusion Properties of Salt and Acetic into Herring and their Subsequent on the Muscle Tissue. **Journal of Food Science**, v.49, p.714-720, 1984.
- RUIVO, U.E. Análise sensorial na avaliação da qualidade do pescado. IN: **Controle de Qualidade do Pescado.** Leopoldianum Editora e Edições Loyola. São Paulo, p. 69-80, 1988.

- SAINCLIVIER, M. **L'Industrie Alimentaire Halieutique**. Premier volume. Le Poisson Matière Première. Rennes: Sciences Agronomiques, 1983.
- SAINCLIVIER, M. **L'Industrie Alimentaire Halieutique**. Deuxième volume. Des Techniques Ancestrales à leurs réalisations Contemporaines: Salage, Séchage, Fumage, Marinage, Hydrolysats. Rennes: Sciences Agronomiques, 1985.
- SAINCLIVIER, M. **L'Industrie Alimentaire Halieutique**. Quatrième volume: La Conservation par des Moyens Physiques. Rennes: Sciences Agronomiques, 1993.
- SLAVIN, J.W.; FINCH, R. Design of Systems for Freezing Tuna at Sea. In: KREUZER, R. **Freezing and Irradiation of Fish**. England: Fishing News (Books) Ltd, 1969, p.80-84.
- SOUDAN, F. **La Conservation par le Froid des Poissons, Crustacés et Mollusques**. Paris: J.-B.Baillière et Fils, Éditeurs, 1965.
- TRANSIA Fresh Tester - Fresh Tester II. Réf. FT 0302, 1995. TRANSIA-DIFFCHAMB S.A. Lyon-France.
- TRANSIA Histamine - Kit validé par l'AFNOR - Réf. TRA 02/5 -09/95. TRANSIA-DIFFCHAMB S.A. Lyon-France.
- TRESSLER, D.K.; VAN ARSDEL, W.O. & COPLEY, M.S. The freezing preservation of foods. Westport, AVI, 1968.
- WENHAM, L.M.; LOCKER, R.H. The Effect of Marinading on Beef. **Journal of Science Food and Agriculture**, v. 27, p.1079-1084, 1976.
- YANG, C.C.; CHEN, T.C. Effects of Refrigeration Storage, pH Adjustement, and Marinade on Color of Raw and Microwave Cooked Chicken Meat. **Poultry Science**, v.72, p. 355-362, 1993.

YEANNES, M.I.; CASALES, M.R. Estudio de las Variables de Proceso de marinados de Anchoita (*E. anchoita*). *Alimentaria*, p. 87-91, mayo, 1995a.

YEANNES, M.I.; CASALES, M.R. Influencia del proceso en el nivel de histamina en productos pesqueros. *Alimentaria*, p. 93-98, mayo, 1995b.

APÊNDICE 1

Testes Preliminares

1 - Ensaio de congelamento por imersão com e sem agitação

1.1 - Sistema estático

O equipamento utilizado inicialmente foi um banho criostático tipo Julabo FP40, sem sistema de agitação. Esse criostático contém um recipiente no qual circula um glicogel (etileno glicol) que assegura a temperatura desejada. Uma outra cuba em inox de dimensões 225mm x 135mm x 143mm (volume total $\cong 4,3$ l) é destinada a receber a solução de imersão. Uma grelha de malha 4mm é colocada dentro da cuba de inox na qual são dispostas as amostras a serem congeladas, facilitando assim a manutenção durante o processo.

Os dados de temperatura são registrados com a ajuda de uma central de aquisição de temperatura (CR10 KD Campbell) equipada de termopares tipo T. Os termopares são colocados no centro do filé e um outro deixado dentro da solução de congelamento.

No tempo $t = 0$, amostras (2 filés) foram colocadas na grelha e esta mantida na solução a -20°C ($\pm 0,5$), para se verificar em quanto tempo o equilíbrio térmico seria alcançado, tempo este considerado como o tempo gasto para passar da temperatura inicial do produto à temperatura da solução de congelamento. Esse procedimento foi repetido várias vezes para se confirmar o tempo de congelamento da amostra.

Pela Figura A1.1 pode-se verificar que o equilíbrio térmico, com sistema sem agitação, foi atingido após um intervalo de aproximadamente 6 minutos.

1.2 - Sistema com agitação

Novos ensaios foram realizados utilizando um outro banho criostático tipo Lauda RKS 20, com sistema de agitação. Uma cuba de inox de dimensões 255x150x220 mm ($v \cong 6$ l) é colocada em contato direto com o líquido de resfriamento (glicogel a base de etileno

glicol). As amostras são colocadas em um cesto em inox com grelhas de malha 4 mm, de tal modo que deixa passar a solução de imersão. A diferença em relação ao criostático usado anteriormente é que esse contém um mecanismo que permite a agitação alternativa vertical das amostras dentro da solução. O ciclo de movimento é de 5 segundos com 2 segundos de repouso e amplitude de 7cm.

No tempo $t = 0$, amostras (2 filés) foram colocadas na solução de congelamento e deixadas até atingiram o equilíbrio térmico. Esse procedimento foi repetido várias vezes para se ter a confirmação do tempo de equilíbrio térmico. Foi verificado que as amostras atingiram o equilíbrio com a solução em um intervalo de aproximadamente 4 minutos (Figura A1.2).

Como o tempo de congelamento com sistema com e sem agitação não foi muito diferente, resolveu-se trabalhar em sistema sem agitação, evitando-se assim gastos com a construção de um novo equipamento, já que o utilizado nos testes não era suficiente para se congelar grandes quantidades de amostra.

Para se garantir que o equilíbrio térmico amostra/solução seria alcançado, decidiu-se congelar as amostras por um período de 10 minutos.

APÊNDICE 2

**Resultados obtidos com amostras que foram
congeladas em janeiro/99**

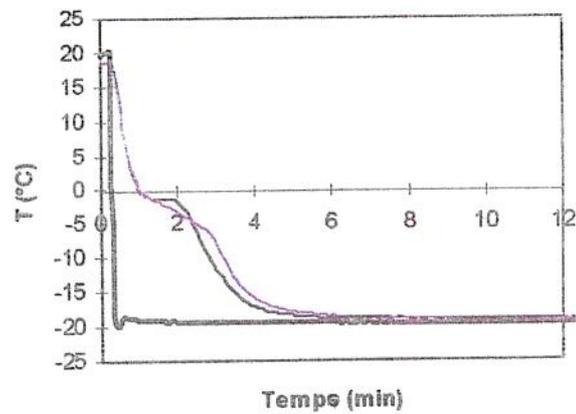


Figura A1.1 - Congelamento de filés de sardinhas em salmoura de NaCl 23% à -20°C (2 repetições). Sistema sem agitação.

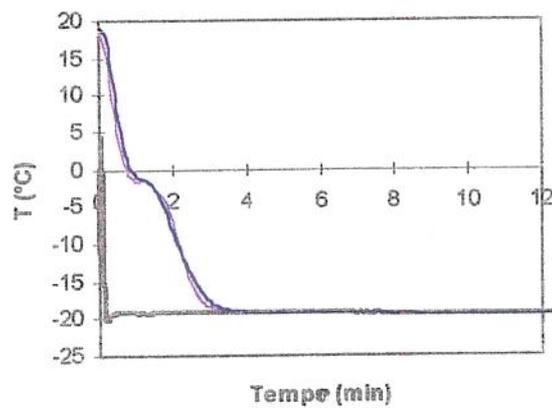


Figura A1.2 - Congelamento de filés de sardinhas em salmoura de NaCl 23% à -20°C (2 repetições). Sistema com agitação.

2 - Ensaios preliminares de exsudação e capacidade de retenção de água

Na Tabela A1.1 encontram-se os resultados obtidos com os testes de exsudação que foram feitos colocando-se as amostras sobre tela em recipiente de vidro fechado.

Tabela A1.1 - Exsudado após descongelamento (em % de perda de massa)

amostra	massa inicial (g)	perda de massa após 16 h	perda de massa após 25 h	perda de massa após 4 dias
cong. em câmara frigorífica	47,88	0,33	0,63	1,59
cong. em salmoura durante 7 min	58,76	0,32	0,34	0,75

A Tabela A1.2 nos mostra os resultados dos testes de CRA e exsudação utilizando absorvertes secos em estufa, com amostras que foram congeladas em câmara frigorífica e em salmoura. O valor apresentado foi obtido da média de oito repetições.

Tabela A1.2 - CRA e exsudação ao descongelamento e cozimento

congelamento em câmara frigorífica (em caixa de poliestireno)			congelamento em salmoura durante 10 minutos		
CRA	Exsudação descongelamento	Exsudação cozimento	CRA	Exsudação descongelamento	Exsudação cozimento
74,89 ± 3,43	14,95 ± 3,76	31,86 ± 2,18	88,29 ± 0,94	5,89 ± 2,43	26,87 ± 3,86

± (desvio padrão)

3 - Ensaio preliminares de análise de cor

A Tabela A1.3 apresenta os resultados obtidos com os testes de cor. Amostras que foram congeladas em salmoura por 10 minutos foram submetidas a tratamentos diferentes e depois feito uma análise instrumental de cor.

Tabela A1.3 - Cor de filés congelados em salmoura por 10 minutos.

	L*	a*	b*
filés deixados à temp. amb por 4 horas	46,79 ± 2,69	4,82 ± 0,23	1,98 ± 0,39
filés salgados e deixados à temp. amb. por 4 horas	43,34 ± 0,87	3,08 ± 0,74	-2,29 ± 0,51
filés sem deixar à temp. amb.	48,85 ± 0,57	3,67 ± 0,28	0,47 ± 0,41

± (desvio padrão)

4 - Ensaio preliminares de análise de índice de peróxidos

Para o teste de índice de peróxidos alguns filés foram estocados a -20°C e a extração do óleo e índice de peróxidos foram feitos após 1, 4, e 12 dias de estocagem. Outros filés foram deixados a $2,5^{\circ}\text{C}$ e feito a extração do óleo e índice de peróxidos a 1, 4, 9 e 15 dias de estocagem. E ainda foi feita uma extração do óleo de vários filés. Esse óleo foi deixado a temperatura ambiente e ao abrigo da luz. O índice de peróxidos foi feito após 1, 5, 9, 15 e 23 dias de estocagem. Os resultados são apresentados na Figura A1.3.

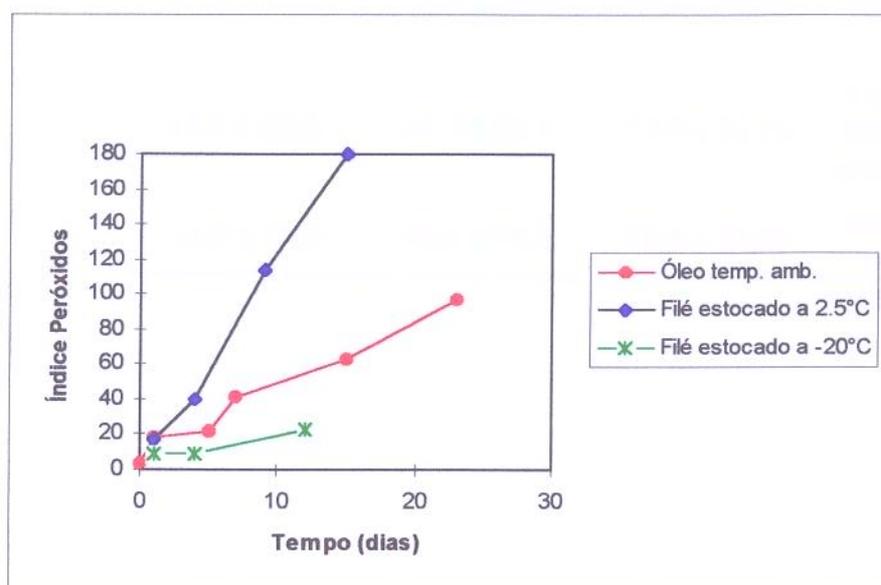


Figura A1.3 - Variação do índice de peróxidos com o tempo de estocagem

APÊNDICE 2

**Resultados obtidos com amostras que foram
congeladas em janeiro/99**

1 - Congelamento

Um lote de sardinhas foi congelado em janeiro de 99. Este processamento foi considerado como um congelamento teste. As matérias-primas utilizadas neste apresentaram as seguintes características:

Teor de sal: 0,30 g/100g

Umidade: 77,38 g/100g

Matéria Graxa (b.u.): 5,98 g/100g

A diferença de matéria graxa entre as amostras congeladas em janeiro de 99 (lote 1) e em maio de 99 (lote 2, apresentado no Capítulo 2) é devido a uma grande variação sazonal apresentada pela sardinha, em função do ciclo sexual, idade e estação do ano. De acordo com Nunes *et al.* (1990), o mais alto teor de gordura é encontrado de agosto a novembro (22%) e mais baixo, em fevereiro (2%).

A Tabela A2.1 apresenta os valores de perda de água e ganho de sal das amostras que foram congeladas em janeiro de 99. Pode-se verificar o mesmo comportamento que para as amostras congeladas em maio/99.

Tabela A2.1 - Perda de água e ganho de sal durante o congelamento

amostra	perda de água (g/100g)	ganho de sal (g/100g)
congelada em câmara frigorífica	2,03	0,02
congelada em salmoura 10 minutos	-0,38	2,84
congelada em salmoura 2 horas	-1,53	7,05

Na Tabela A2.2 são apresentados os valores de teor de sal, umidade e pH das amostras logo após o congelamento e durante a estocagem.

Tabela A2.2 - Variação do teor de sal, umidade e pH com o tempo de estocagem

amostra	t = 0	1 mês	2 meses	3 meses
sal (g/100g)				
cong. em câmara frigorífica	0,30 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,23 ± 0,04	0,24 ± 0,01
cong. em salmoura 10 min.	3,04 ± 0,02	3,07 ± 0,01	3,08 ± 0,08	3,29 ± 0,06
cong. em salmoura 2 horas	6,86 ± 0,09	6,15 ± 0,01	6,32 ± 0,21	6,19 ± 0,02
umidade (g/100g)				
cong. em câmara frigorífica	77,38 ± 0,03	76,46 ± 0,04	77,37 ± 0,05	77,83 ± 0,49
cong. em salmoura 10 min.	75,20 ± 0,07	76,04 ± 0,02	76,02 ± 0,02	76,29 ± 0,04
cong. em salmoura 2 horas	73,66 ± 0,02	75,43 ± 0,01	73,33 ± 0,26	74,60 ± 0,08
pH				
cong. em câmara frigorífica	6,79 ± 0,03	6,86 ± 0,02	6,49 ± 0,06	6,61 ± 0,05
cong. em salmoura 10 min.	6,75 ± 0,00	6,68 ± 0,12	6,59 ± 0,01	6,52 ± 0,01
cong. em salmoura 2 horas	6,62 ± 0,00	6,79 ± 0,02	6,40 ± 0,01	6,62 ± 0,01

± (desvio padrão)

2 - Produto marinado

Na Tabela A2.3 encontram-se os valores de perda de água e ganho de sal ocorridos durante a marinagem. E a Tabela A2.4 apresenta os valores de teor de sal, umidade e pH destas amostras logo após a marinagem e durante a estocagem.

Tabela A2.3 - Perda de água e ganho de sal durante a marinagem

amostra	perda de água (g/100g)	ganho de sal (g/100g)
congelada em câmara frigorífica	8,39	1,58
congelada em salmoura 10 minutos	0,33	-0,33
congelada em salmoura 2 horas	-1,21	-2,81

Tabela A2.4 - Variação do teor de sal, umidade e pH com o tempo de estocagem

amostra	t = 0	2 meses	3 meses
teor de sal (g/100g)			
cong. em câmara frigorífica	2,02 ± 0,05	1,69 ± 0,01	1,91 ± 0,03
cong. em salmoura 10 min.	2,73 ± 0,02	2,47 ± 0,04	2,59 ± 0,02
cong. em salmoura 2 horas	4,13 ± 0,10	3,82 ± 0,03	3,80 ± 0,01
umidade (g/100g)			
cong. em câmara frigorífica	74,19 ± 1,15	71,77 ± 3,23	70,86 ± 0,05
cong. em salmoura 10 min.	75,43 ± 1,37	74,60 ± 3,10	73,95 ± 0,43
cong. em salmoura 2 horas	76,30 ± 0,52	72,90 ± 0,04	74,93 ± 0,88
pH			
cong. em câmara frigorífica	4,21 ± 0,04	4,33 ± 0,01	4,25 ± 0,01
cong. em salmoura 10 min.	4,24 ± 0,01	4,32 ± 0,02	4,44 ± 0,00
cong. em salmoura 2 horas	4,39 ± 0,01	4,24 ± 0,00	4,42 ± 0,01

± (desvio padrão)

APÊNDICE 3
Equilíbrio Mássico e Térmico

1 - Equilíbrio Mássico

Um segundo ensaio de equilíbrio mássico foi realizado para se confirmar o comportamento obtido no ensaio anterior (apresentado no Capítulo 1).

Tabela A3.1 - Efeito do prolongado tempo de imersão de filés de sardinha em salmoura de NaCl (23%) a -20°C

$$\omega_{\text{umidade}}(0) = 70,54$$

$$\omega_{\text{NaCl}}(0) = 0,18$$

tempo de imersão	massa (0)	massa (t)	umidade (t)	teor de sal (t)	perda de umidade	ganho de sal
10 min	63,95	65,30	66,97	2,62	2,16	2,50
2 horas	62,44	64,81	66,29	3,8	1,73	3,76
6 horas	65,68	69,60	65,68	5,51	0,94	5,66
1 dia	77,38	83,23	66,04	3,98	-4,36	4,09
3 dias	54,40	63,12	68,81	9,09	-9,30	10,37
5 dias	60,55	71,88	68,46	8,73	-10,73	10,18
7 dias	63,15	77,54	68,13	10,24	-13,11	12,39
10 dias	63,13	76,91	67,56	10,88	-11,53	13,04
12 dias	58,37	73,06	66,91	10,40	-13,21	12,84

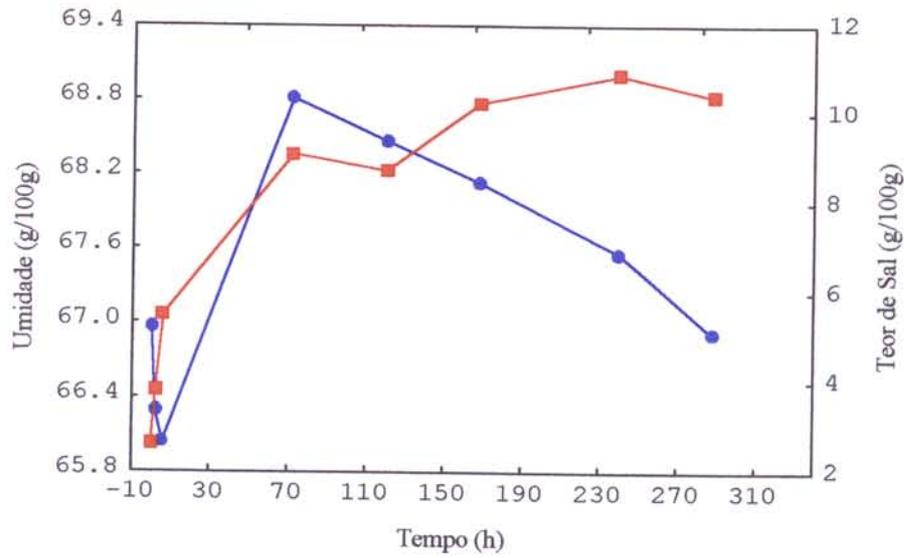


Figura A3.1 - Variação do teor de sal (■) e umidade (●) das amostras congeladas por imersão em salmoura de NaCl 23% a -20° C, com o tempo de imersão

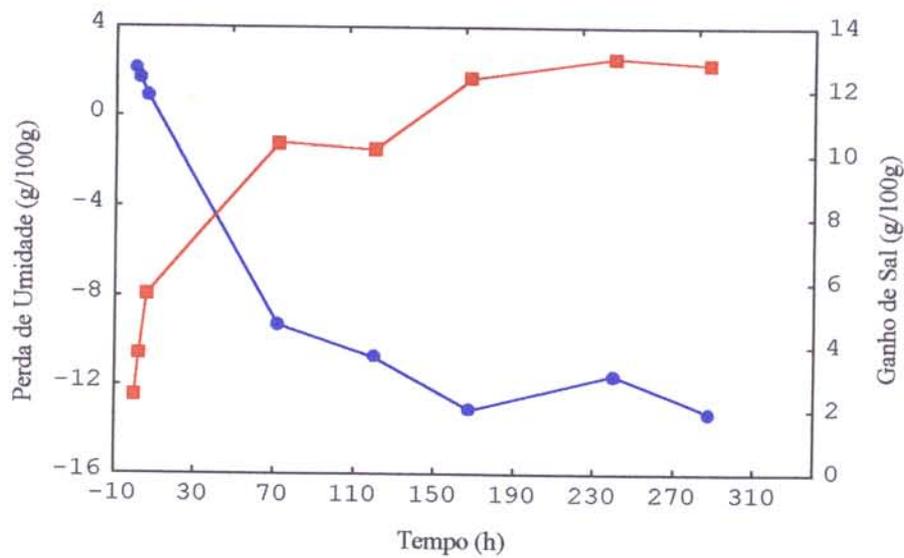


Figura A3.2 - Variação do ganho de sal (■) e perda de umidade (●) das amostras congeladas por imersão em salmoura de NaCl 23% a -20° C, com o tempo de imersão

2 - Equilíbrio Térmico

Congelamento em câmara frigorífica: filés foram deixados na câmara frigorífica a -20°C para se verificar o tempo gasto para se alcançar o equilíbrio térmico.

Tabela A3.2 - Congelamento de filés de sardinha em câmara frigorífica a -20°C (5 repetições)

tempo (min)	T1	T2	T3	T4	T5	TCâmara
0	19,12	19,65	19,68	19,83	19,55	18,61
10	9,26	12,24	7,66	11,85	7,47	-18,77
20	5,62	7,73	4,13	6,40	4,50	-13,61
30	5,90	6,21	4,93	4,91	5,06	-13,98
40	5,83	6,30	5,13	5,23	4,61	-12,18
50	4,46	5,04	3,55	4,39	3,02	-12,23
60	2,47	3,42	1,00	3,23	-0,93	-14,16
70	-0,20	0,56	-1,16	1,67	-4,00	---
80	-2,34	-1,86	-2,90	-0,38	-5,00	---
90	-4,02	-3,70	-4,18	-2,00	-5,60	---
100	-4,33	-3,59	-4,47	-2,04	-6,13	---
110	-4,87	-3,48	-4,84	-1,38	-7,28	---
120	-7,60	-5,72	-6,77	-1,62	-10,00	-14,92
130	-10,76	-9,52	-9,60	-4,63	-12,69	-15,97
140	-13,51	-12,88	-12,64	-10,33	-14,82	-16,77
150	-15,50	-15,34	-15,09	-14,16	-16,49	-17,67
160	-15,57	-15,82	-15,57	-15,46	-16,26	-15,96
170	-16,91	-17,10	-16,85	-16,60	-17,62	-17,9
180	-16,69	-17,10	-16,83	-16,91	-17,21	-16,72
190	-17,57	-17,87	-17,59	-17,43	-18,23	-18,21
200	-17,34	-17,72	-17,48	-17,42	-17,86	-15,96
210	-17,99	-18,40	-18,02	-17,96	-18,60	-19,23
220	-17,57	-17,99	-17,68	-17,60	-18,10	-16,67
230	-17,99	-18,35	-17,99	-17,91	-18,43	-17,83
240	-18,22	-18,69	-18,28	-18,28	-18,75	-18,73
250	-18,13	-18,49	-18,07	-18,05	-18,55	-16,84
260	-18,48	-18,93	-18,46	-18,46	-18,93	-19,18
270	-18,23	-18,65	-18,23	-18,15	-18,73	-17,02
280	-18,67	-19,09	-18,64	-18,64	-19,14	-19,61
290	-18,28	-18,67	-18,25	-18,22	-18,70	-17,20
300	-18,81	-19,25	-18,78	-18,72	-19,28	-19,92

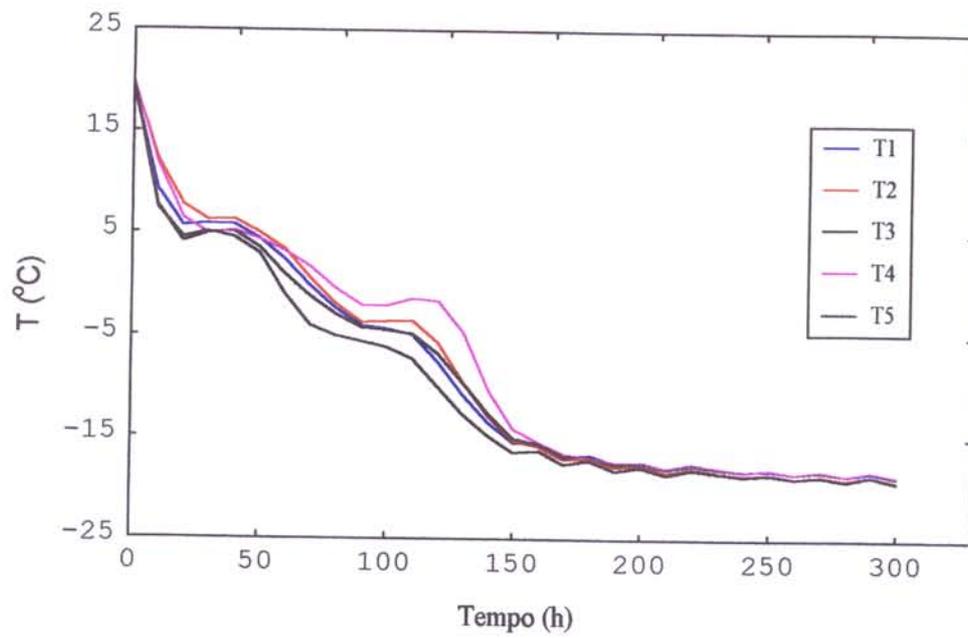


Figura A3.3 - Congelamento de filés de sardinha em câmara frigorífica a -20°C . Variação da temperatura com o tempo de estocagem. 5 repetições.

Congelamento em salmoura: filés foram deixados na solução de congelamento para se verificar o tempo gasto para se alcançar o equilíbrio térmico.

Tabela A3.3 - Congelamento de filés de sardinha em salmoura de NaCl 23% a -20°C (5 repetições)

Tempo (min)	T1	T2	T3	T4	T5	TSalmoura
0,08	21,76	21,83	19,65	21,71	18,66	24,35
0,42	4,29	10,62	5,04	9,45	4,83	-18,87
0,75	0,30	3,17	1,04	1,55	-0,07	-16,28
1,08	-2,73	-0,72	-2,02	-1,45	-1,86	-17,95
1,41	-4,35	-2,49	-3,58	-2,29	-2,28	-19,05
1,74	-5,68	-3,02	-4,72	-2,18	-2,62	-19,38
2,08	-6,40	-3,79	-5,49	-2,42	-3,46	-19,85
2,41	-7,22	-4,00	-6,07	-5,93	-4,31	-20,65
2,74	-7,54	-5,01	-6,66	-9,57	-5,24	-19,46
3,07	-7,68	-5,97	-7,25	-12,08	-6,47	-19,65
3,40	-8,02	-6,79	-7,83	-14,17	-8,10	-19,62
3,74	-8,51	-7,81	-8,37	-15,94	-10,36	-19,62
4,07	-8,74	-9,25	-9,12	-17,31	-13,15	-19,75
4,40	-9,28	-10,38	-9,93	-18,58	-15,08	-19,58
4,73	-9,90	-11,60	-11,13	-19,31	-16,30	-19,56
5,06	-10,35	-12,95	-12,35	-19,73	-17,02	-19,66
5,40	-11,11	-14,15	-13,89	-20,09	-17,64	-19,61
5,73	-11,97	-15,29	-15,18	-20,44	-17,89	-19,58
6,06	-12,81	-16,28	-16,21	-20,50	-18,16	-19,69
6,39	-14,03	-16,74	-16,85	-20,52	-18,28	-19,52
6,72	-15,15	-17,23	-17,34	-20,72	-18,35	-19,54
7,06	-15,86	-17,61	-17,78	-20,77	-18,55	-19,62
7,39	-16,62	-17,75	-17,99	-20,68	-18,46	-19,51
7,72	-17,17	-17,89	-18,24	-20,74	-18,63	-19,48
8,05	-17,47	-18,05	-18,24	-20,74	-18,48	-19,51
8,38	-18,02	-18,62	-18,46	-20,82	-18,63	-19,73
8,72	-18,32	-18,84	-18,48	-20,76	-18,62	-19,42
9,05	-18,40	-18,84	-18,54	-20,90	-18,57	-19,61
9,38	-18,51	-18,95	-18,68	-20,85	-18,71	-19,53
9,71	-18,62	-19,00	-18,60	-20,73	-18,57	-19,53
10,04	-18,67	-19,06	-18,75	-20,70	-18,67	-19,56

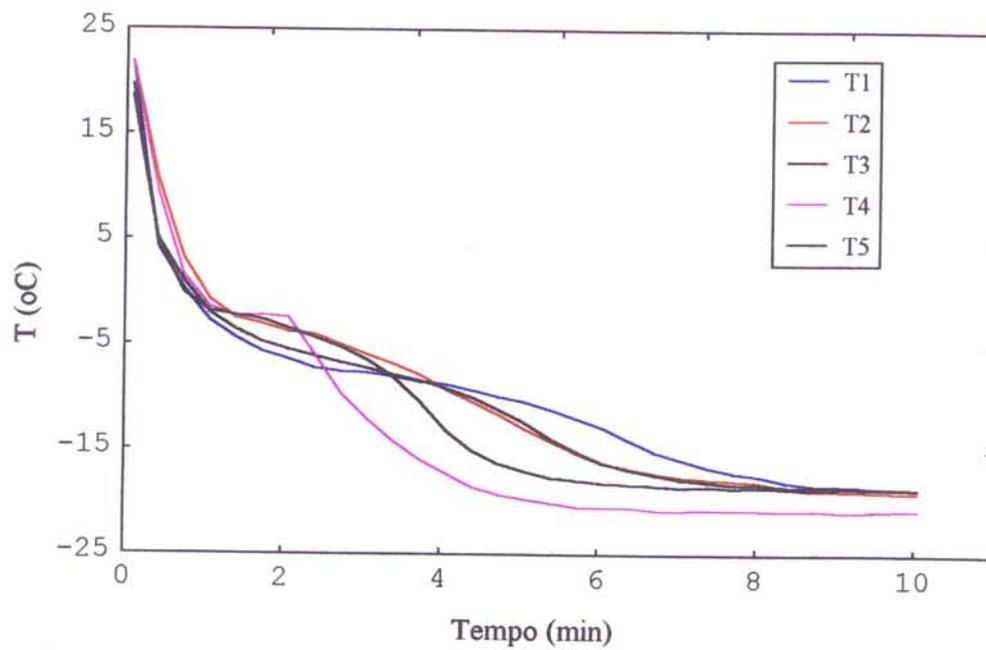


Figura A3.4 - Congelamento de filés de sardinha por imersão em salmoura de NaCl a -20°C .
Variação da temperatura com o tempo de estocagem. 5 repetições.

APÊNDICE 4
Métodos de Análises

Extração de lipídios

Método de extração à frio derivado do método de FOLCH

1 - Primeira Extração.

Solvente: Cloroformio/Metanol (2/1 v/v).

Material: Thermomix, Erlen de 100 ml, Ultra-Turax.

O volume de solvente utilizado para as extrações é no mínimo 20 vezes a massa de amostra.

5 g de triturado de filé de sardinha aproximadamente, é pesado exatamente. Colocar em 40 ml de solvente. Triturar em Thermomix à frio. Lavagem do Thermomix com 5ml de solvente aproximadamente. Colocar o triturado em um Erlen permitindo o uso do Ultra-Turax. Homogeneização de 30" no mínimo. UT velocidade maxima.

2 - Filtração

Produtos: Terra de diatomácia delipidada.

Material: Trompa à vácuo com Erlen ajustado a um filtro de vidro de porosité 3, papel aluminio.

Preparar uma camada filtrante de 3 a 5 mm de terra de diatomácia delipidada levemente comprimida sobre o filtro. Colocar o triturado, depois filtrar a vácuo leve em um Erlen equipado de uma trompa à água. Não lavar o Erlen. Deixar o filtrado de lado (protegido da luz).

3 - Segunda Extração

Produto: Solvente.

Material: Espátula, Ultra-Turax.

Descolar a parte do filtrado com a espátula. Recolocar no Erlen do início com 40 ml de solvente. Homogeneizar ao Ultra-Turax nas mesmas condições do ponto 1. Lavar Ultra-Turax com o solvente.

4 - Segunda Filtração

Produtos: Terra de diatomácia delipidada solvente.

Material: Trompa à vácuo com Erlen acoplado de um filtro de vidro de porosidade 3.

Preparar uma nova camada filtrante de 3 a 5 mm de terra de diatomácia delipidada levemente comprimida. Filtrar a vácuo leve. Recolher a mistura dos filtrados.

5 - Decantação, lavagem e separação

Produtos: Água destilada salgada a 0,73%.

Material: Ampola de decantação.

Colocar os filtrados na ampola de decantação, assim como o solvente de lavagem do Erlen a vácuo. Avaliar aproximadamente o volume total presente na ampola de decantação. Introduzir 0,2 vezes esse volume, depois deixar repousar até perfeita separação das 2 fases. Retirar a fase inferior, diretamente no balão de um Rotavapor, previamente tarado.

6 - Evaporação do solvente

Produtos: Papel Alumínio, Na_2SO_4

Material: Rotavapor.

Proteger o balão da luz com papel alumínio. Evaporar em banho-maria à vácuo a uma temperatura inferior a 40°C. Duração mínima de 2 horas. Enxugar o balão depois pesar para avaliar a quantidade de matéria graxa extraída. Se resta água no balão, filtrar a fase inferior da ampola de decantação sobre papel de filtro e Na_2SO_4 anidro antes da evaporação.

O óleo pode ser recuperado para análise imediata. Caso contrário, ele deve ser condicionado a vácuo ou sobre azoto, ao abrigo da luz.

O óleo obtido permite a determinação do índice de peróxido.

Índice de peróxidos - AFNOR (1996)

O índice de peróxidos é uma medida da oxidação dos lipídios. É expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por kg de matéria graxa, podendo oxidar o iodeto de potássio, em presença de ácido e de cloroformio. O iodo liberado é titulado em retorno por uma solução aquosa de tiosulfato de sódio.

Reativos:

- Cloroformio de qualidade analítica
- Ácido acético cristalisável (ou glacial) de qualidade analítica. Esses dois reativos passam por uma barbotage de azoto a fim de os liberar do oxigênio presente
- Solução aquosa saturada de potássio, preparada anteriormente (3 g de KI em 2 ml de água destilada)
- Solução aquosa de tiosulfato de sódio 0,01N
- Tiodeno (indicador de iodometria)

Modo operatório:

A análise é feita sobre a matéria graxa extraída a qual são adicionadas 10 ml de cloroformio; a mistura é agitada rapidamente. Em seguida, junta-se respectivamente 15ml de ácido acético cristalisável (glacial) depois 1ml de uma solução aquosa saturada de iodeto de potássio. O frasco contendo a mistura é fechado imediatamente e agitado por 1 minuto depois guardado ao abrigo da luz e a temperatura ambiente (20 a 25°C) durante exatamente 5 minutos.

75 ml de água destilada são adicionados e a mistura é agitada vigorosamente para homogeneizar a emulsão constituída pelas partículas graxas e água. Acrescenta-se então tiodeno (indicador que colore a emulsão em azul) depois titula-se o iodeto liberado com uma solução aquosa de 0,01N de tiosulfato de sódio (viragem da cor de azul para branco). Um teste a branco é efetuado para cada determinação.

O índice de peróxido é dado por

$$IP = \frac{(V - V_0) \times N \times 1000}{PE}$$

onde V e V₀ são os volumes de tiosulfato de sódio utilizados respectivamente para a titulação da amostra e do branco; PE é a quantidade de amostra (matéria graxa), N é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio.

APÊNDICE 5
Análise de Variância

TEOR EM SAL DO PRODUTO CONGELADO

- Grupo 1 - tempo t = 0
- Grupo 2 - tempo t = 1 mês
- Grupo 3 - tempo t = 2 meses
- Grupo 4 - tempo t = 3 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	0.0004	0.0001	0.35	0.7910
Error	8	0.0028	0.0003		
Corrected Total	11	0.0032			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: TEOR EM SAL
 Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.00035
 Critical Value of Studentized Range= 4.529
 Minimum Significant Difference= 0.0489

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	0.1967	3	2
A	0.1967	3	1
A	0.1900	3	3
A	0.1833	3	4

Congelamento em por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	1.9298	0.6433	68.37	0.0001
Error	8	0.0753	0.0094		
Corrected Total	11	2.0051			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: TEOR EM SAL

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.009408

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 0.2536

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	3.8433	3	4
B	3.5500	3	2
B	3.3200	3	3
C	2.7500	3	1

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	0.9487	0.3162	9.40	0.0053
Error	8	0.2691	0.0336		
Corrected Total	11	1.2178			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: TEOR DE SAL

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.033633

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 0.4795

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	5.7467	3	4
B A	5.3267	3	2
B	5.2367	3	3
B	4.9633	3	1

UMIDADE DO PRODUTO CONGELADO

Grupo 1 - tempo t = 0

Grupo 2 - tempo t = 1 mês

Grupo 3 - tempo t = 2 meses

Grupo 4 - tempo t = 3 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	7.3723	2.4574	3.90	0.0551
Error	8	5.0471	0.6309		
Corrected Total	11	12.4194			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: UMIDADE

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.630883

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 2.0768

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	71.0033	3	1
B A	69.5333	3	2
B A	69.4067	3	3
B	68.8967	3	4

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	11.0140	3.6713	193.65	0.0001
Error	8	0.1517	0.0189		
Corrected Total	11	11.1657			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: UMIDADE

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.018958

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 0.36

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	72.3633	3	1
B	70.4933	3	3
C	70.0467	3	2
C	70.0367	3	4

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	7.0089	2.3363	20.41	0.0004
Error	8	0.9156	0.1144		
Corrected Total	11	7.9245			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: UMIDADE

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.11445

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 0.8846

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	68.7367	3	3
A	68.2133	3	2
A	68.1967	3	1
B	66.6900	3	4

pH DO PRODUTO CONGELADO

Grupo 1 - tempo t = 0

Grupo 2 - tempo t = 1 mês

Grupo 3 - tempo t = 2 meses

Grupo 4 - tempo t = 3 meses

Produto Congelado em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	0.06536	0.0218	118.83	0.0001
Error	8	0.0015	0.0002		
Corrected Total	11	0.0668			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: pH

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.000183

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 0.0354

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	6.3233	3	4
B	6.1733	3	3
C B	6.1567	3	2
C	6.1367	3	1

Produto Congelado por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	0.0954	0.0318	105.96	0.0001
Error	8	0.0024	0.0003		
Corrected Total	11	0.0978			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: pH

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.0003

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 0.0453

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	6.3133	3	4
B	6.1567	3	3
B	6.1500	3	2
C	6.0667	3	1

Produto Congelado por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	0.0914	0.03047	609.33	0.0001
Error	8	0.0004	0.00005		
Corrected Total	11	0.0918			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: pH

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 0.00005

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 0.0185

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	6.3000	3	4
B	6.2133	3	3
C	6.1433	3	2
D	6.0633	3	1

CRA DO PRODUTO CONGELADO

- Grupo 1 - tempo t = 0
- Grupo 2 - tempo t = 1 mês
- Grupo 3 - tempo t = 2 meses
- Grupo 4 - tempo t = 3 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	1675.9028	558.6342	44.27	0.0001
Error	8	100.9613	12.6202		
Corrected Total	11	1776.8641			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: CRA

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 12.62017

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 9.2888

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	81.127	3	1
B	70.510	3	2
B	68.020	3	3
C	48.407	3	4

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	915.5318	305.1773	74.30	0.0001
Error	8	32.8596	4.1074		
Corrected Total	11	948.3914			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: CRA
 Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 4.10745
 Critical Value of Studentized Range= 4.529
 Minimum Significant Difference= 5.2992

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	85.670	3	1
A	82.760	3	3
B	71.980	3	2
C	63.760	3	4

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	2044.8965	681.6322	101.32	0.0001
Error	8	53.8194	6.7274		
Corrected Total	11	2098.7159			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: CRA
 Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 6.727425
 Critical Value of Studentized Range= 4.529
 Minimum Significant Difference= 6.7819

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	88.360	3	3
B A	86.813	3	1
B	81.327	3	2
C	55.963	3	4

EXSUDADO DURANTE O COZIMENTO DO PRODUTO CONGELADO

- Grupo 1 - tempo t = 0
- Grupo 2 - tempo t = 1 mês
- Grupo 3 - tempo t = 2 meses
- Grupo 4 - tempo t = 3 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	54.1558	18.0519	2.96	0.0978
Error	8	48.8163	6.1020		
Corrected Total	11	102.9721			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO
 Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 6.102042
 Critical Value of Studentized Range= 4.529
 Minimum Significant Difference= 6.459

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	31.707	3	4
A	30.170	3	1
A	27.280	3	3
A	26.463	3	2

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	398.6426	132.8808	34.17	0.0001
Error	8	31.1137	3.8892		
Corrected Total	11	429.7563			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 3.889217

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 5.1565

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	30.220	3	1
A	25.440	3	2
B	18.537	3	4
B	15.503	3	3

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	414.4888	138.1629	11.03	0.0032
Error	8	100.1792	12.5224		
Corrected Total	11	514.6680			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 12.5224

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 9.2527

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	27.340	3	2
A	25.023	3	1
B A	19.433	3	4
B	12.093	3	3

EXSUDAÇÃO DURANTE O DESCONGELAMENTO DO PRODUTO CONGELADO

- Grupo 1 - tempo t = 0
- Grupo 2 - tempo t = 1 mês
- Grupo 3 - tempo t = 2 meses
- Grupo 4 - tempo t = 3 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	12.8150	4.2717	0.25	0.8575
Error	8	135.3503	16.9188		
Corrected Total	11	148.1653			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 16.91878

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 10.755

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	18.987	3	4
A	18.367	3	3
A	17.117	3	2
A	16.347	3	1

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	92.3359	30.7786	9.42	0.0053
Error	8	26.1332	3.2666		
Corrected Total	11	118.4691			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 3.26665

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 4.7258

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	14.287	3	2
A	14.003	3	4
B	8.913	3	1
B	8.320	3	3

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	3	68.4039	22.8013	5.35	0.0258
Error	8	34.1058	4.2632		
Corrected Total	11	102.5097			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO

Alpha= 0.05 df= 8 MSE= 4.263225

Critical Value of Studentized Range= 4.529

Minimum Significant Difference= 5.3988

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	11.570	3	2
B A	10.327	3	4
B A	7.903	3	1
B	5.337	3	3

TEOR EM SAL DO PRODUTO MARINADO

Grupo 1 - tempo t = 0

Grupo 2 - tempo t = 2 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	0.0011	0.0011	16.00	0.0161
Error	4	0.0003	0.0001		
Corrected Total	5	0.0013			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: TEOR EM SAL

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.000067

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 0.0185

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	1.3967	3	1
B	1.3700	3	2

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	0.0028	0.0028	4.83	0.0929
Error	4	0.0023	0.0006		
Corrected Total	5	0.0051			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: TEOR EM SAL
 Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.000583
 Critical Value of Studentized Range= 3.927
 Minimum Significant Difference= 0.0548

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	2.4067	3	1
A	2.3633	3	2

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	0.0028	0.0028	4.83	0.0929
Error	4	0.0023	0.0006		
Corrected Total	5	0.0051			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: SAL
 Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.000583
 Critical Value of Studentized Range= 3.927
 Minimum Significant Difference= 0.0548

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	2.4067	3	1
A	2.3633	3	2

UMIDADE DO PRODUTO MARINADO

Grupo 1 - tempo t = 0

Grupo 2 - tempo t = 2 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	19.1888	19.1888	330.75	0.0001
Error	4	0.2321	0.0580		
Corrected Total	5	19.4209			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: UMIDADE

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.058017

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 0.546

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	67.4200	3	1
B	63.8433	3	2

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	5.9004	5.9004	106.63	0.0005
Error	4	0.2213	0.0553		
Corrected Total	5	6.1217			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: UMIDADE

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.055333

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 0.5333

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	68.5967	3	1
B	66.6133	3	2

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	6.8053	6.8053	214.45	0.0001
Error	4	0.1269	0.0317		
Corrected Total	5	6.9323			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: UMIDADE

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.031733

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 0.4038

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	67.4967	3	1
B	65.3667	3	2

pH DO PRODUTO MARINADO

Grupo 1 - tempo t = 0

Grupo 2 - tempo t = 2 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	0.2204	0.2204	2645.00	0.0001
Error	4	0.0003	0.0001		
Corrected Total	5	0.2207			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: PH

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.000083

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 0.0207

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	4.6567	3	2
B	4.2733	3	1

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	0.0683	0.0683	4096.00	0.0001
Error	4	0.0001	0.00001		
Corrected Total	5	0.0683			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: PH

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.000017

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 0.0093

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	4.8200	3	2
B	4.6067	3	1

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	0.1093	0.1093	1312.20	0.0001
Error	4	0.0003	0.0001		
Corrected Total	5	0.1097			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: PH

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 0.000083

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 0.0207

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	4.8133	3	2
B	4.5433	3	1

CRA DO PRODUTO MARINADO

Grupo 1 - tempo t = 0

Grupo 2 - tempo t = 2 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	36.1621	36.1621	4.65	0.0973
Error	4	31.1117	7.7779		
Corrected Total	5	67.2739			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: CRA

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 7.777933

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 6.3223

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	69.907	3	1
A	64.997	3	2

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	0.1700	0.1700	0.01	0.9308
Error	4	79.5563	19.8891		
Corrected Total	5	79.7263			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: CRA

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 19.88907

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 10.11

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	70.867	3	2
A	70.530	3	1

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	38.6588	38.6588	3.31	0.1430
Error	4	46.7297	11.6824		
Corrected Total	5	85.3885			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: CRA

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 11.68243

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 7.7484

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	70.153	3	2
A	65.077	3	1

EXSUDADO DURANTE O COZIMENTO DO PRODUTO MARINADO

Grupo 1 - tempo t = 0

Grupo 2 - tempo t = 2 meses

Congelamento em Câmara Frigorífica

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	488.8843	488.8843	17.04	0.0145
Error	4	114.7555	28.6889		
Corrected Total	5	603.6397			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 28.68887

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 12.142

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	50.680	3	2
B	32.627	3	1

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 10 Minutos

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	889.1403	889.1403	16.64	0.0151
Error	4	213.7185	53.4296		
Corrected Total	5	1102.8587			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXSUDADO

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 53.42962

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 16.571

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	56.050	3	2
B	31.703	3	1

Congelamento por Imersão em Salmoura Durante 2 Horas

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	96.0800	96.0800	3.17	0.1496
Error	4	121.1947	30.2987		
Corrected Total	5	217.2747			

Tukey's Studentized Range (HSD) Test for variable: EXS

Alpha= 0.05 df= 4 MSE= 30.29867

Critical Value of Studentized Range= 3.927

Minimum Significant Difference= 12.478

Tukey Grouping	Mean	N	GRUPO
A	45.770	3	2
A	37.767	3	1

APÊNDICE 6
Análise Sensorial

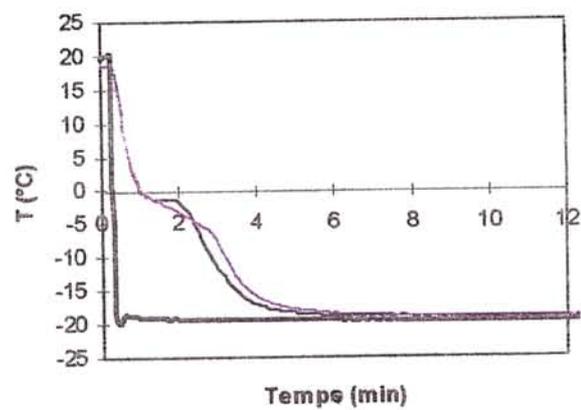


Figura A1.1 - Congelamento de filés de sardinhas em salmoura de NaCl 23% à -20°C (2 repetições). Sistema sem agitação.

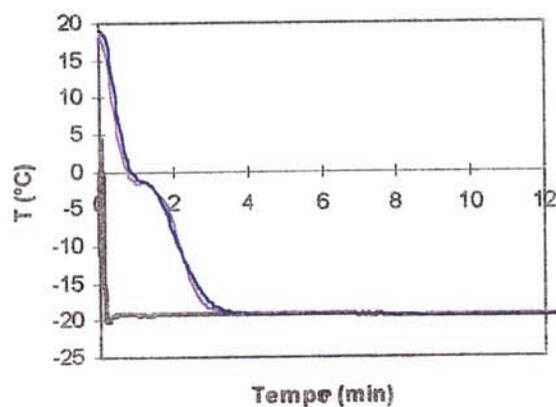


Figura A1.2 - Congelamento de filés de sardinhas em salmoura de NaCl 23% à -20°C (2 repetições). Sistema com agitação.

2 - Ensaio preliminares de exsudação e capacidade de retenção de água

Na Tabela A1.1 encontram-se os resultados obtidos com os testes de exsudação que foram feitos colocando-se as amostras sobre tela em recipiente de vidro fechado.

Tabela A1.1 - Exsudado após descongelamento (em % de perda de massa)

amostra	massa inicial (g)	perda de massa após 16 h	perda de massa após 25 h	perda de massa após 4 dias
cong. em câmara frigorífica	47,88	0,33	0,63	1,59
cong. em salmoura durante 7 min	58,76	0,32	0,34	0,75

A Tabela A1.2 nos mostra os resultados dos testes de CRA e exsudação utilizando absorvertes secos em estufa, com amostras que foram congeladas em câmara frigorífica e em salmoura. O valor apresentado foi obtido da média de oito repetições.

Tabela A1.2 - CRA e exsudação ao descongelamento e cozimento

congelamento em câmara frigorífica (em caixa de poliestireno)			congelamento em salmoura durante 10 minutos		
CRA	Exsudação descongelamento	Exsudação cozimento	CRA	Exsudação descongelamento	Exsudação cozimento
74,89 ± 3,43	14,95 ± 3,76	31,86 ± 2,18	88,29 ± 0,94	5,89 ± 2,43	26,87 ± 3,86

± (desvio padrão)

3 - Ensaio preliminares de análise de cor

A Tabela A1.3 apresenta os resultados obtidos com os testes de cor. Amostras que foram congeladas em salmoura por 10 minutos foram submetidas a tratamentos diferentes e depois feito uma análise instrumental de cor.

Tabela A1.3 - Cor de filés congelados em salmoura por 10 minutos.

	L*	a*	b*
filés deixados à temp. amb por 4 horas	46,79 ± 2,69	4,82 ± 0,23	1,98 ± 0,39
filés salgados e deixados à temp. amb. por 4 horas	43,34 ± 0,87	3,08 ± 0,74	-2,29 ± 0,51
filés sem deixar à temp. amb.	48,85 ± 0,57	3,67 ± 0,28	0,47 ± 0,41

± (desvio padrão)

4 - Ensaio preliminares de análise de índice de peróxidos

Para o teste de índice de peróxidos alguns filés foram estocados a -20°C e a extração do óleo e índice de peróxidos foram feitos após 1, 4, e 12 dias de estocagem. Outros filés foram deixados a $2,5^{\circ}\text{C}$ e feito a extração do óleo e índice de peróxidos a 1, 4, 9 e 15 dias de estocagem. E ainda foi feita uma extração do óleo de vários filés. Esse óleo foi deixado a temperatura ambiente e ao abrigo da luz. O índice de peróxidos foi feito após 1, 5, 9, 15 e 23 dias de estocagem. Os resultados são apresentados na Figura A1.3.

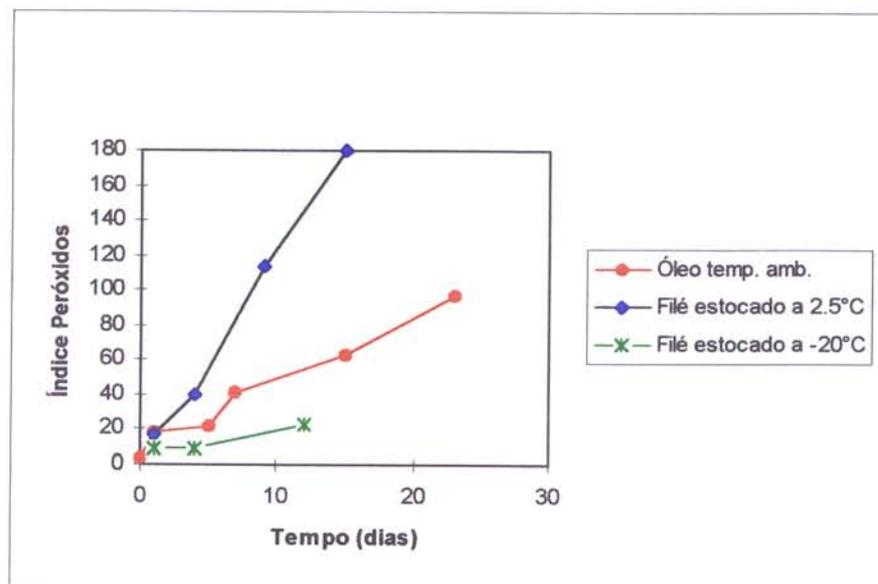


Figura A1.3 - Variação do índice de peróxidos com o tempo de estocagem