

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**ALEX AUGUSTO GONÇALVES**

**"ESTUDO DO PROCESSO DE CONGELAMENTO DE CAMARÃO ASSOCIADO  
AO USO DO ADITIVO FOSFATO"**

**Porto Alegre**

**2005**

**ALEX AUGUSTO GONÇALVES**

**"ESTUDO DO PROCESSO DE CONGELAMENTO DE CAMARÃO ASSOCIADO  
AO USO DO ADITIVO FOSFATO"**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Produção como requisito parcial  
à obtenção do título de  
DOUTOR EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**Orientador: Prof. Dr. José Luis Duarte Ribeiro**

**Área de concentração: Sistemas de Qualidade**

**Porto Alegre**

**2005**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Produção e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção

---

Prof. Dr. José Luis Duarte Ribeiro  
Orientador  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Luis Antonio Lindau  
Coordenador  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Banca Examinadora:**

---

Profa. Dra. Istefani Carísio de Paula  
PPGEP/LOPP/UFRGS

---

Profa. Dra. Simone Hickmann Flores  
ICTA/UFRGS

---

Profa. Dra. Marília Oetterer  
ESALQ/USP

**Porto Alegre**

**2005**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a meus pais (Antonio e Arlete), a meus irmãos (Artur e André) e principalmente ao meu filho Lucas e minha noiva Márcia Menegassi, pelo estímulo, parceria e compreensão.

## **AGRADEDIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador pela compreensão constante, pelo exemplo de profissionalismo e sabedoria na tomada de decisões.

Agradeço aos professores do PPGEF que me ofereceram apoio e a oportunidade de novas experiências e informações, durante esses três anos de convivência.

Agradeço aos demais funcionários do PPGEF que me auxiliaram nas questões burocráticas.

Agradeço aos colegas do PPGEF que conviveram comigo durante as aulas, e demais atividades do curso, em especial à colega Morgana Pizzolato.

Agradeço aos professores, membros desta banca, que contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Agradeço ao Sr. José Félix Duarte e Eduardo José da Borba Duarte, pelo apoio dado durante a execução prática deste trabalho na empresa Natubrás Pescados Ltda. e Pesqueira Catarinense de Alimentos Ltda.

Agradeço também a todos os funcionários dessas duas empresas que, de uma forma, me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço, em especial, ao Eng. Estevam Martins, pelo apoio incansável durante a execução prática deste trabalho, e de sua esposa Simone Vasconcellos pela dedicação e compreensão durante minhas viagens a Piçarras (SC).

Agradeço a meus familiares: pais (Antonio e Arlete), irmãos (Artur e André), cunhadas (Adriana e Joana), sobrinha (Lara), filho (Lucas) e noiva (Márcia) por estarem sempre comigo.

## **EPIGRAFE**

“Se as coisas são inatingíveis... ora!  
Não é motivo para não querê-las...  
Que tristes os caminhos se não fora  
a mágica presença das estrelas!”

Mario Quintana - Espelho Mágico

## RESUMO

Os objetivos gerais desta tese foram a otimização do processo de congelamento do camarão, e a avaliação do efeito da adição do fosfato que pode afetar o rendimento e a qualidade do produto, conforme percebido pelo consumidor final. Inicialmente, foi feito um levantamento da capacidade tecnológica das empresas de pescado do Brasil. A seguir, foi feita uma revisão da literatura, buscando entender as variáveis que afetam o processo de congelamento do pescado, particularmente as questões associadas ao uso do fosfato no processamento do camarão. Após a revisão da literatura, foi elaborado um planejamento experimental, onde foi possível obter dados referentes ao rendimento (evolução do peso do produto) em cada etapa estudada: imersão em soluções de fosfato, congelamento, descongelamento e cocção. Os melhores rendimentos foram obtidos pelo congelamento com N<sub>2</sub> líquido e com o uso de fosfato. A partir desses resultados preliminares, encontrou-se o ajuste ótimo dos fatores analisados e, a partir dele, foram executados novos ensaios para a validação das previsões de rendimento e complementação do estudo através de análises químicas e sensoriais. O uso de fosfato mostrou-se eficaz na retenção de água no descongelamento e após a cocção. Observou-se menor perda de peso no descongelamento do camarão tratado com *blend* de fosfato (-1,87 %) quando comparado com o Tripolifosfato de sódio – TPF (-2,86%) e controle (imersão em água, -15,5%). O mesmo foi verificado após a cocção: *Blend* (-7,61%), TPF (-9,05%) e controle (-25,3%). Esses rendimentos foram comprovados com a diminuição da perda de exsudado (*drip loss*) no descongelamento e após a cocção, o aumento do teor de umidade após a imersão em fosfato e a sua retenção após o descongelamento e cocção. Os níveis residuais de fosfato (TPF e *blend*) estavam abaixo do limite 0,5% estabelecido pela legislação internacional. Os resultados da análise sensorial demonstraram que o camarão tratado com fosfato reteve os atributos sensoriais, contribuindo, assim, para a maior preferência e aceitação pelos julgadores.

**Palavras-chave:** camarão, fosfato, congelamento, padronização, qualidade, exsudação, legislação.

## ABSTRACT

The general objective of this thesis were the optimization of the process of shrimp freezing, and the evaluation of the phosphate addition effect which can affect the yield and quality of the product, according to what is noticed by the final consumer. At first, a survey of the technological capacity of the fishery industries in Brazil was carried out. Then a review of the existing literature, aiming the understanding of the variations that affect the freezing process of the fishery, mainly the ones related to the use of phosphate in the shrimp processing was presented. After the literature review, a designed experiment was conducted, revealing data concerning the yield (evolution of the product weight) in each studied step: immersion in phosphate solutions, freezing, defrosting, and cooking. The best results were obtained by freezing with liquid N<sub>2</sub> and with the use of phosphate. From these preliminary results, the best setting for process parameters was defined and new trials were run to validate the first investigation and to get additional data through chemical and sensorial analyses. The use of phosphate was efficient in retaining water during defrosting and after cooking. It was observed less lost of weight when defrosting the shrimp treated with phosphate blend (-1.87%) when compared to Sodium Tripolyphosphate – TPF (-2.86%) and to the control (water immersion, -15.5%). The same was noticed after cooking: blending (-7.61%), TFP (-9.05%) and control (-25.3%). These results were confirmed with the diminishing of drip loss while being defrosted and after being cooked, with the increasing of humidity content after immersion in phosphate and its retention after defrosting and cooking. The residual levels of phosphate (TFP and Blend) were under the 0.5% limit established by international laws. The results of the sensorial analysis showed that shrimp treated with phosphate retain sensorial attributes, contributing to the major preference and acceptance of the judges.

**Key words:** shrimp, phosphate, freezing, standardization, quality, exudation, legislation.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 - Introdução .....</b>	<b>15</b>
1.1 Considerações iniciais .....	15
1.2. Tema e objetivos .....	18
1.3. Justificativa do trabalho .....	20
1.4. Metodologia .....	22
1.5. Delimitações do trabalho .....	25
1.6. Estrutura do trabalho .....	27
<b>Capítulo 2 - Capacidade tecnológica das empresas Brasil .....</b>	<b>29</b>
2.1 Considerações iniciais .....	29
2.2 Capacidade tecnológica .....	31
2.3 O setor pesqueiro .....	39
2.3.1 Tecnologia utilizada .....	42
2.3.2 Principais problemas e dificuldades do setor pesqueiro .....	44
<b>Capítulo 2 - Utilização do aditivo fosfato em pescado .....</b>	<b>47</b>
3.1 Localização da água no músculo do pescado .....	47
3.2 Utilização de fosfato em pescado .....	49
3.2.1 Classificação e nomenclatura .....	50
3.2.2 Propriedades físicas, químicas e funções .....	51
3.2.2.1 Hidratação e capacidade de retenção de água .....	52
3.3 Aplicações gerais dos fosfatos .....	56
3.3.1 Aplicações específicas dos fosfatos .....	58
3.3.1.1 Remoção da casca do camarão .....	58
3.3.1.2 Camarão .....	58
3.3.1.3 Caranguejo .....	59
3.3.1.4 Almejas (molusco bivalve) .....	60
3.3.1.5 Vieiras .....	60
3.3.1.6 Escalopes (Scallops) .....	61
3.3.1.7 Filés de peixe .....	61
3.3.1.8 Pescado defumado .....	62
3.4 Efeito sinérgico da combinação de NaCl com fosfatos .....	62
3.5 Cuidados associados ao uso do fosfato .....	63
3.6 Legislação .....	65
3.7 Considerações finais referentes ao uso do fosfato .....	71
<b>Capítulo 4 - Processo de congelamento de pescado .....</b>	<b>72</b>
4.1 Considerações iniciais referentes ao congelamento de pescado .....	72
4.2 Estocagem sob congelamento .....	75

4.2.1 Métodos de congelamento .....	75
4.2.1.1 Túnel de congelamento por ar parado ( <i>Still air sharp freezing</i> ) .....	76
4.2.1.2 Túnel de congelamento por ar forçado ( <i>Air blast freezing</i> ) .....	76
4.2.1.3 Congelamento em placas ( <i>Contact freezing</i> ) .....	78
4.2.1.4 Congelamento por imersão em salmoura ( <i>Brine immersion freezing</i> ) .....	78
4.2.1.5 Congelamento criogênico ( <i>Cryogenic freezing</i> ) .....	79
4.2.1.6 “Capsule packed freezing” .....	81
4.2.1.7 Congelamento Criomecânico .....	81
4.2.2 Cálculo da taxa de congelamento .....	82
4.3 Manutenção da qualidade do pescado congelado .....	84
4.4 Tratamento do pescado após o congelamento .....	85
4.5 Principais alterações do pescado congelado .....	87
4.5.1 Destruição das fibras musculares .....	87
4.5.2 Formação de cristais de gelo .....	88
4.5.3 Perda de líquido por exsudação ( <i>drip loss</i> ) no descongelamento .....	90
4.5.4 Desidratação do pescado .....	90
4.5.5 Desnaturação das proteínas .....	91

## **Capítulo 5 – Metodologia e descrição do estudo aplicado ..... 93**

5.1 Considerações iniciais .....	93
5.2 Planejamento Experimental .....	94
5.2.1 Planejamento experimental (aleatorizado) .....	100
5.3 Procedimentos experimentais .....	103
5.3.1 Fluxograma experimental .....	103
5.3.2 Material .....	104
5.3.2.1 Matéria-prima .....	104
5.3.2.2 Infra-estrutura e sistema de congelamento .....	105
5.3.2.3 Insumos .....	105
5.3.3 Imersão em fosfato, congelamento e glaciamento .....	106
5.3.4 Procedimentos para análise de dados .....	109
5.3.4.1 Rendimento durante congelamento, descongelamento e cocção .....	109
5.3.5 Análise química .....	113
5.3.6 Análise sensorial .....	114
5.3.7 Análise estatística .....	116

## **Capítulo 6 – Resultados e Discussão ..... 117**

6.1 Rendimentos antes da otimização .....	117
6.2 Análise de Regressão Múltipla .....	123
6.3 Aplicação da ferramenta “SOLVER” .....	127
6.4 Rendimentos após a otimização .....	128
6.5 Perda por gotejamento ( <i>Drip loss</i> ) .....	133
6.6 Percentual de umidade no camarão (congelado e descongelado) .....	135
6.7 Percentual de proteína no camarão (congelado e descong.) após imersão ..	139
6.8 Percentual de fosfato no camarão após congelam. e descongelamento.....	140
6.9 Análise sensorial do camarão não tratado (controle) e do tratado com fosfato (TPF e Blend) .....	141

<b>Capítulo 7 – Comentários finais .....</b>	<b>147</b>
7.1 Conclusões .....	150
7.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	152
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>154</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A dinâmica do processo estratégico .....	36
Figura 2. Curva “S” .....	36
Figura 3. Características químicas dos fosfatos .....	54
Figura 4. Efeitos dos fosfatos na bioquímica do músculo .....	55
Figura 5. Fluxograma detalhando as etapas experimentais .....	103
Figura 6. Camarão Santana ( <i>Pleoticus muelleri</i> ) .....	104
Figura 7. Seleção e padronização do camarão .....	105
Figura 8. Imersão do camarão em água, TPF e <i>Blend</i> .....	106
Figura 9. Escorrimento das amostras após a imersão em água, TPF e <i>Blend</i> .....	106
Figura 10. Processo de congelamento por N <sub>2</sub> líquido .....	107
Figura 11. Processo de congelamento por Girofreezer .....	107
Figura 12. Camarão antes (X) e após (X') o congelamento .....	108
Figura 13. Camarão congelado após glaciamento .....	109
Figura 14. Camarão congelado sendo preparado para o armazenamento .....	109
Figura 15. Descongelamento do camarão em câmara fria .....	110
Figura 16. Amostra controle (A-0-120-N <sub>2</sub> -1) .....	111
Figura 17. Amostra controle (A-0-120-N <sub>2</sub> -4) .....	111
Figura 18. Amostra TPF (TPF-5-120-N <sub>2</sub> -1) .....	111
Figura 19. Amostra <i>Blend</i> ( <i>Blend</i> -5-120-N <sub>2</sub> -1) .....	112
Figura 20. Modelo da ficha da análise sensorial .....	115
Figura 21: Variação de peso do camarão durante o tratamento com Água (controle) e congelamento com N <sub>2</sub> (A) e Girofreezer (B) .....	119
Figura 22: Variação de peso do camarão durante o tratamento com TPF e congelamento com N <sub>2</sub> (A) e Girofreezer (B) .....	121
Figura 23: Variação de peso do camarão durante o tratamento com <i>Blend</i> e congelamento com N <sub>2</sub> (A) e Girofreezer (B) .....	123
Figura 24: Peso do camarão durante o processo de imersão, congelamento, descongelamento e cocção (após a otimização) .....	131

Figura 25: Perda do exsudado ( <i>Drip loss</i> ) após o descongelamento e a cocção .....	134
Figura 26: Umidade no camarão após a imersão (água e fosfato), após o congelamento (N <sub>2</sub> líquido e Girofreezer) e descongelamento .....	136
Figura 27: Percentual de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no camarão após a imersão (água e fosfato), após o congelamento (N <sub>2</sub> líquido e Girofreezer) e descongelamento .....	140
Figura 28: Gráfico do Perfil de Características .....	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros do processo e variáveis de resposta .....	25
Tabela 2. Diferentes capacidades tecnológicas .....	34
Tabela 3. Estratégia tecnológica .....	37
Tabela 4. Resumo do Ambiente Tecnológico da indústria do pescado .....	43
Tabela 5. Ácido Fosfórico e Ortofosfatos de Sódio .....	50
Tabela 6. Pirofosfatos de Sódio e Polifosfatos de Sódio .....	51
Tabela 7. Propriedades dos fosfatos comumente utilizados .....	52
Tabela 8. Uso de fosfato em pescado segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária .....	66
Tabela 9. Uso de fosfato em pescado segundo o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento .....	66
Tabela 10. Uso de fosfato em pescado nos Estados Unidos .....	67
Tabela 11. Uso de fosfato em pescado no Canadá .....	68
Tabela 12. Uso de fosfato em pescado segundo o <i>Codex Alimentarius</i> .....	69
Tabela 13. Uso de fosfato em pescado na Comunidade Européia .....	70
Tabela 14 – Principais soluções utilizadas para congelamento por imersão .....	79
Tabela 15. Capacidade carreadora de umidade pelo ar em diferentes temperaturas de armazenamento .....	91
Tabela 16. Planejamento experimental .....	97
Tabela 17. Planejamento experimental aleatorizado .....	100
Tabela 18 - Rendimentos (%) antes da otimização (Água) .....	118
Tabela 19 - Rendimentos (%) antes da otimização (TPF) .....	120
Tabela 20 - Rendimentos (%) antes da otimização (BLEND) .....	122
Tabela 21 - Dados otimizados utilizando a ferramenta <i>Solver</i> .....	127
Tabela 22 - Ensaios contemplados após o estudo de otimização .....	128
Tabela 23 - Rendimentos obtidos nos ensaios após a otimização .....	129
Tabela 24 - Perda por gotejamento ( <i>Drip loss</i> ) .....	133
Tabela 25 – Percentual de proteína no camarão após a imersão, congelamento e descongelamento .....	139
Tabela 26 - Média e desvio padrão das notas atribuídas pelos provadores na análise sensorial .....	142
Tabela 27 - Comentários dos provadores .....	146

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações iniciais

Da captura até o ponto-de-venda, o pescado percorre um longo caminho. Trata-se de um produto perecível, que começa a se deteriorar minutos após a morte e apresenta facilidade de contaminação. Em função disso, o ideal é que o pescado seja congelado o mais breve possível ou submetido à imediata redução da temperatura, próxima à temperatura de congelamento através da utilização de gelo. No entanto, como essa redução de temperatura nem sempre é obtida de imediato, a indústria pesqueira deve estar preparada para garantir a adequada qualidade dessa matéria-prima.

A utilização da refrigeração no processo produtivo da indústria de alimentos varia entre seus diversos segmentos. Embora o princípio seja o mesmo, novas tecnologias são aplicadas, atendendo às necessidades de diferentes alimentos. Esse fato é visivelmente notado na indústria pesqueira, onde o desenvolvimento de equipamentos está diretamente vinculado à legislação, manipulação do produto e abertura do mercado.

O incremento da produção, baseado em avanços tecnológicos, proporcionou ao setor pesqueiro uma oferta mais regular de produtos. Em virtude da privilegiada extensão territorial brasileira, o segmento pode oferecer uma variedade de espécies de água doce e salgada para serem comercializadas no mercado nacional e internacional.

Com o desenvolvimento da carcinocultura (criação de camarão) no Brasil e a crescente necessidade de qualidade para atender às exigências do mercado importador, principalmente para o camarão inteiro, existe uma crescente preocupação das empresas produtoras de camarão cultivado ou extrativo com a cadeia do frio, desde a captura até o carregamento do container na hora do embarque (ABCC, 2003; NABUCO, 2005).

Rocha (2004) afirma que, para haver realmente um incremento na produção de camarões no Brasil, é preciso a participação do setor público para garantir os avanços tecnológicos do setor. A plataforma tecnológica da atividade inclui melhoramento genético, programa de biossegurança, nutrição, programa de qualidade (certificação, rastreabilidade e selo) e programa de valor agregado, incluindo inovações tecnológicas no congelamento e no desenvolvimento de novos produtos.

O ciclo da qualidade na indústria de alimentos tem tomado outro rumo, da garantia da qualidade para a gestão da qualidade, onde o processo de incremento de qualidade e maximização da aceitação do produto congelado pelo consumidor tem sido usado para otimizar as condições do processo de congelamento (tipo de congelamento, velocidade de congelamento), teores de aditivos e ingredientes utilizados ou condições de estocagem (DELGADO; SUN, 2001; GONÇALVES, 2003).

O congelamento de produtos cárneos tem sido amplamente estudado, principalmente no aspecto da quantidade de exsudado perdido durante o

descongelamento. Essa perda de fluido geralmente reduz a qualidade e o peso do produto, fatores esses que contribuem para o valor monetário e sensorial do produto final (CHEVALIER et al., 2001; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) através da Divisão de Inspeção de Pescado (DIPES/DIPOA), reuniu, em julho de 2004, pesquisadores e empresários para discutir o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Camarão Congelado, com o objetivo de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade que devem apresentar o produto camarão congelado para a sua comercialização. Na ocasião foi solicitada, dentre outras atividades, uma pesquisa pela iniciativa privada em parceria com a universidade (UFRGS) sobre a aplicação do aditivo fosfato em camarão, antes do processo de congelamento.

É interessante observar que este estudo vem ao encontro ao que diz a Legislação Brasileira (BRASIL, 2003), ou seja, “o emprego do aditivo fosfato, antes do congelamento, somente pode ser aprovado quando comprovadamente existir o indispensável respaldo técnico, por parte de uma instituição de pesquisa e, naturalmente, com o aval da autoridade competente, ANVISA, do Ministério da Saúde”.

Segundo Garrido e Otwell (2004) um adequado tratamento do camarão com fosfato deve ser escolhido cuidadosamente, baseado na espécie de camarão, no tipo de produto (com casca, empanado, sem casca) e de acordo com as expectativas do consumidor. Além disso, os fosfatos não podem ser substitutos de

manuseio inadequado e não podem melhorar um produto pobre em qualidade. As condições do produto e sua qualidade devem ser evidentes e documentadas durante todo o processamento.

Assim, um planejamento adequado do sistema de congelamento, e a correta aplicação de fosfato antes do congelamento podem evitar perdas na produção, e conseqüentemente, no plano econômico da empresa e na qualidade do produto final.

## **1.2 Tema e objetivos**

O tema desta tese é o estudo do processo do congelamento do camarão utilizado na indústria do pescado, onde foram contemplados os sistemas de congelamento através de túnel de congelamento helicoidal (congelamento IQF) e o congelamento criogênico (congelamento IQF – com N<sub>2</sub> líquido).

Paralelamente ao processo de congelamento, foi estudado o efeito de um aditivo alimentar (o fosfato e seus derivados) antes do processo de congelamento, visando melhorar o rendimento do processo e a qualidade sensorial do camarão.

Os objetivos gerais da tese foram a otimização do processo de congelamento do camarão, e a avaliação do efeito do congelamento e do fosfato que podem afetar o rendimento e a qualidade do produto, percebido pelo consumidor final, gerados neste processo.

Dentre os objetivos específicos desta tese, podem ser citados:

- 1) Estudar o efeito do aditivo tripolifosfato de sódio e uma mistura de fosfatos (*blend*) no camarão antes do processo de congelamento;
- 2) Verificar qual concentração de fosfato e qual o tempo de imersão do camarão em solução de fosfato, resultam numa melhor retenção de umidade (maior rendimento) no momento do descongelamento e após a cocção;
- 3) Comparar dois sistemas de congelamento usualmente utilizados na indústria pesqueira (IQF em Girofreezer e Criogenia), verificando:
  - i. qual desses sistemas resulta numa menor perda de peso após o congelamento; e
  - ii. qual desses sistemas resulta numa menor perda de peso após o descongelamento, ou seja, que promove menor aparecimento de cristais de gelo intramuscular;
- 4) Verificar o melhor rendimento obtido com o uso fosfato em conjunto com o melhor sistema de congelamento;
- 5) Verificar o conteúdo de umidade e proteína no produto final (após o descongelamento);
- 6) Verificar se níveis de fosfato residual no produto final estão de acordo com a Legislação;
- 7) Verificar a aceitação dos produtos finais através de uma Análise Sensorial

### 1.3 Justificativa do trabalho

Hoje o Brasil possui uma gama de produtos pesqueiros, incluindo o camarão, que são comercializados em todo o mundo, principalmente nos Estados Unidos e Comunidade Econômica Européia, o que exige das instalações, total qualidade dos produtos “tipo exportação”, conseguida através de novas tecnologias e equipamentos de frio, dentro das exigências propostas pela Divisão de Inspeção de Pescado (DIPES/DIPOA).

Segundo Campañone et al. (2002) uma das principais preocupações da indústria de alimentos, em particular a indústria do pescado, é melhorar as tecnologias de conservação desses alimentos altamente perecíveis, até que se alcance um produto final com ótima qualidade. Dentre os vários métodos utilizados, o mais importante é aquele baseado na ação de baixas temperaturas.

Normalmente, são aplicados dois tipos de sistemas de congelamento que atendem às necessidades de frio na indústria pesqueira, o congelamento mecânico (ou convencional) e a criogenia, que utiliza o contato direto de gases (nitrogênio ou gás carbônico) com o alimento para congelá-lo. Os dois sistemas são realizados através de túneis de congelamento e não são necessariamente concorrentes. Em algumas instalações frigoríficas os dois tipos de sistemas existem lado a lado.

Embora se conheça, teoricamente, os critérios de congelamento do pescado e os problemas que possam ocorrer durante e após o congelamento, um estudo criterioso para garantir a qualidade do produto final deve ser feito.

A formação de cristais de gelo durante o congelamento e estocagem, por exemplo, pode ocasionar a redução da qualidade. Em geral, quando o pescado é submetido ao congelamento rápido, formam-se micro-cristais de gelo de forma circular a nível intracelular. Quando a velocidade de congelamento torna-se lenta, o número de cristais de gelo formado é menor, mas o tamanho dos cristais é maior. Se a velocidade de congelamento é cada vez mais reduzida, o congelamento torna-se ainda mais lento, formando cristais cada vez maiores, a nível extracelular, causando maiores danos aos tecidos (BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004; MOLINA-GARCÍA et al., 2004).

Outro fator de grande importância é a retenção de umidade, a qual está normalmente associada à capacidade de retenção de água e ao pH das proteínas musculares. É importante notar, entretanto, que as proteínas miofibrilares do pescado, após a captura, se desnaturam rapidamente sob temperatura de refrigeração (5°C) e podem perder acima de 80% da sua capacidade de retenção de água em 5 dias, enquanto mudanças similares em músculo bovino alcançam o excesso em 45 dias a temperaturas superiores a 20°C. A deficiência ao proteger essas delicadas proteínas leva a uma significativa sobrecarga para encontrar um peso líquido indicado e conseqüências econômicas negativas para os processadores de pescado (LAMPILA, 1992; SCHNEE, 2004).

Mais perdas de exsudado, vitaminas e minerais ocorrem durante o descongelamento e na cocção, resultando assim, numa perda do valor nutritivo e da qualidade sensorial do produto resultando num produto ressecado e com textura rígida. Além disso, as perdas pelo gotejamento (*drip loss*) permitem a solubilização

de proteínas que facilitam o crescimento bacteriano, e diminuem, assim, a vida útil do produto (TEICHER, 1999; SCHNEE, 2004).

Face a esses problemas, os fosfatos possuem a habilidade única de restaurar a capacidade de retenção de água das proteínas, mantendo a umidade natural do produto e minimizando as perdas pelo gotejamento (*drip loss*) durante o armazenamento congelado, no descongelamento e na cocção. No entanto, poucos estudos têm sido direcionados para encontrar o melhor tipo de fosfato, a melhor concentração, o melhor tempo de exposição do alimento a esse aditivo, que garanta um ótimo rendimento e um aumento da qualidade do produto final.

Não obstante, o uso de fosfatos em alguns segmentos da indústria pesqueira tem sido objeto de exame minucioso pelas instituições governamentais em vários países. Quando utilizado inadequadamente, a absorção excessiva de umidade pode levar à acusação de fraude econômica. No entanto, quando aplicados criteriosamente, os fosfatos retêm a umidade natural proporcionando produtos mais macios e suculentos. Os polifosfatos nunca devem ser utilizados para mascarar um produto de qualidade inferior ou deteriorado (APPLEWHITE; OTWELL; GARRIDO, 1993; AITKEN, 2001; NETO; NAKAMURA, 2003).

#### 1.4 Metodologia

Enquanto método de pesquisa, esta tese enquadra-se na **Pesquisa Experimental**. Neste tipo de pesquisa determina-se o objeto de estudo,

selecionando-se as variáveis que seriam capazes de influenciá-lo e definem-se as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto. Uma vez realizado o trabalho experimental, é possível, através de análises quantitativas e qualitativas, extrair as conclusões do estudo, contribuindo para o avanço científico na respectiva área de conhecimento.

As etapas do trabalho contemplaram, inicialmente, a identificação de parâmetros experimentais do processo de congelamento do camarão, onde se procurou avaliar as principais variáveis que poderiam alterar o processo de congelamento e a aplicação do aditivo fosfato.

Identificados esses parâmetros, foi elaborado um planejamento experimental, onde foi possível obter dados reais para os cálculos de rendimento em cada etapa estudada (imersão em soluções de fosfato, congelamento, descongelamento e cocção).

A partir desses resultados preliminares, encontrou-se o ajuste ótimo dos fatores analisados e, a partir dele, executou-se novamente o experimento para a coleta de dados finais de rendimento e amostras para as análises químicas e sensoriais.

No capítulo 5 serão apresentados maiores detalhes de cada etapa do planejamento experimental.

## 1.5 Delimitações do trabalho

O estilo de vida da população está mudando desde a década passada o que leva a um contínuo aumento do consumo de alimentos congelados, por serem mais fáceis e rápidos seu preparo comparados a outros tipos de alimentos.

No entanto, para assegurar a qualidade desses produtos, principalmente o pescado, que é um produto cárneo mais frágil, o controle da temperatura durante toda a cadeia do frio dentro das empresas processadoras de pescado congelado é necessário. A temperatura requerida deve ser mantida desde a produção até o consumidor final (MOUREH; DERENS, 2000).

A análise do setor pesqueiro encontra-se atualmente dificultada pela ausência de dados recentes da captura do pescado, da capacidade tecnológica adotada pelas empresas, além do fator limitador como a distância continental do nosso país que impossibilitou a verificação da situação atual das empresas de pescado no Brasil, no que se refere, principalmente, às tecnologias utilizadas.

Frente a essa dificuldade, procurou-se efetuar uma atualização da situação das empresas através de visitas em algumas empresas situadas nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

Foi feito um levantamento de todos os parâmetros do processo e as variáveis de reposta para um melhor entendimento global do problema. Em função do extenso número de parâmetros, procurou-se abordar apenas os principais fatores que

poderiam ter maior importância no processo de congelamento do camarão, bem como no uso adequado do aditivo alimentar fosfato, conforme detalhado no capítulo 5.

Dentre os parâmetros dos processos (Tabela 1) identificados no processamento do camarão congelado (X1 a X16), procurou-se inicialmente padronizar o uso de apenas uma espécie de camarão (X1) para facilitar o trabalho e diminuir o planejamento experimental, levando-se em consideração a padronização do tamanho.

Tabela 1

## Parâmetros do processo e variáveis de resposta

Parâmetros de Processo	Variáveis de resposta
X1: Espécie do camarão (Pesca x cultivado)	Y1: Peso após imersão (antes descasque)
X2: % TPF (antes descasque)	Y2: Peso após descasque
X3: Tempo imersão (antes descasque)	Y3: Rendimento no descasque
	Y4: % umidade e % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (antes descasque)
X4: Tipo de fosfato (TPF e <i>Blend</i> )	Y5: Rendimentos
X5: % TPF (antes congelamento)	Y6: Peso após imersão (antes congelam.)
X6: % <i>Blend</i> (antes do congelamento)	Y7: % umidade, % proteína e % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
X7: Tempo imersão (antes congelamento)	(após imersão antes congelamento)
X8: Temperatura congelamento (N <sub>2</sub> líquido)	Y8: Peso após congelamento
X9: Temperatura congelamento (Girofreezer)	Y9: Peso após glaciamento
X10: Tempo de congelamento	Y10: % gelo após glaciamento
X11: Temperatura do produto (glaciamento)	Y11: % umidade, % proteína e % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
X12: Tempo de imersão (glaciamento)	(após congelamento/glaciamento)
X13: Temperatura do descongelamento	Y12: Peso após descongelamento
X14: Tempo do descongelamento	Y13: % umidade, % proteína e % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	(após descongelamento)
X15: Temperatura da cocção	Y14: Peso após cocção
X16: Tempo da cocção	Y15: % umidade, % proteína e % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	(após cocção)
	Y16: Análise sensorial após cocção

Com relação ao uso de fosfato e tempo de imersão antes do descascamento (X2 e X3), esses dois parâmetros são usualmente utilizados na indústria do pescado, mesmo considerando que seu uso antes do congelamento é proibido pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1970; BRASIL, 2003). O fosfato, além de aumentar a retenção de água, auxilia no descascamento do camarão aumentando assim o seu rendimento (Y1, Y2, Y3).

Porém para este experimento procurou-se não utilizá-los nessa etapa, visto que o objetivo do trabalho seria verificar o efeito do fosfato após o descascamento e antes do congelamento (X5, X6 e X7), pois nesse intervalo de tempo, a ação do aditivo teria uma resposta mais interessante e, assim, seria possível um maior controle durante os processos seguintes. Apenas utilizou-se a variável resposta (Y4) como controle comparando com as variáveis Y6 e Y7.

Cabe salientar que, dependendo do tipo de fosfato (TPF e *Blend*) utilizado (X4), a variável resposta (Y5) pode ser diferente. Não existem estudos relatando o comportamento dos diferentes tipos de fosfato em diferentes tempos de imersão, sabe-se apenas que a efetividade dos fosfatos nas propriedades de retenção de água em produtos dependerá do tipo e da quantidade de fosfato, bem como do tipo de pescado. Portanto, neste trabalho padronizou-se o tripolifosfato e o *Blend* de fosfato de um único fornecedor para viabilizar o estudo dos demais fatores. Todos os fosfatos utilizados nestes experimentos são classificados como aditivo de grau alimentar (substância GRAS – *Generally Recognized as Safe*) e não trazem risco à saúde.

Já o tipo e velocidade de congelamento (X8, X9 e X10) são dois parâmetros que realmente merecem maior atenção, visto que são os mais utilizados na indústria do pescado, e qualquer alteração no processo, relativa a esses fatores, poderá afetar positiva ou negativamente o rendimento e a qualidade do pescado (Y8).

Com relação ao processo de glaciamento, decidiu-se padronizar seguindo-se o processo industrial, e optou-se por manter os parâmetros X11 e X12 constantes, bem como as variáveis de resposta Y9, Y10 e Y11, pois esse processo não afeta significativamente o estudo, é apenas uma forma de assegurar a perda de umidade por sublimação durante o armazenamento congelado.

Os parâmetros X13, X14, X15 e X16, foram os mais importantes em termos de investigação, subseqüentemente aos parâmetros X4 ao X10, pois as variáveis de resposta Y12, Y13, Y14, Y15 e principalmente Y16 são as que revelam os efeitos de todo o estudo, bem como, o benefício desse estudo para o empresário e o consumidor final.

## **1.6 Estrutura do trabalho**

A tese está organizada em 7 capítulos conforme a seqüência a seguir:

- Capítulo 1 – Introdução. Procurou-se mostrar nesse capítulo como será desenvolvida a tese, o tema e seus objetivos gerais e específicos, justificativas e limitações.

- Capítulo 2 – Capacidade tecnológica das empresas de pescado no Brasil. Procurou-se, inicialmente, apresentar conceitos e definições sobre a capacidade tecnológica de empresas e, posteriormente, o panorama das empresas de pescado.
- Capítulo 3 – Utilização do aditivo fosfato em pescado. Abordou-se o estado atual do uso de fosfato em nível nacional e internacional, mostrando as vantagens e desvantagens do seu uso, bem como a legislação vigente.
- Capítulo 4 – Processo de congelamento de pescado. Foram abordados os processos de congelamento existentes, seus benefícios, os problemas e limitações durante o congelamento e descongelamento.
- Capítulo 5 – Metodologia e Descrição do estudo aplicado. Adequação dos objetivos do trabalho com a melhor metodologia de estudo, visando obter resultados satisfatórios.
- Capítulo 6 – Resultados e Discussão. Abordagem dos resultados obtidos no planejamento experimental (cap. 5) discutido com as referências bibliográficas existentes.
- Capítulo 7 – Comentários finais. Com base nos resultados, apresentação de algumas conclusões e recomendações para trabalhos futuros.
- Referências – Apresentação de todas as referências bibliográficas utilizadas como suporte ao estudo teórico e às discussões do trabalho.

## **CAPÍTULO 2**

### **CAPACIDADE TECNOLÓGICA DE EMPRESAS NO BRASIL**

#### **2.1 Considerações iniciais**

Segundo Schmitt e Maçada (1997) e Pimentel (2003), o processo de globalização, que incentiva fortemente a competição, vem obrigando as empresas nacionais a adequarem-se aos padrões mundiais de qualidade e produtividade, acelerando a dinâmica das inovações tecnológica e administrativa. Como consequência do acirramento da concorrência no mercado interno, os consumidores tornaram-se a cada dia mais exigentes e atentos no que se refere às diversas possibilidades de fornecimento de um mesmo produto ou serviço.

No início da década de 90, com o objetivo de fomentar o engajamento das empresas nacionais na nova realidade de mercado, o governo lançou o Programa Brasileiro de Qualidade e Produtividade (PBQP). Neste novo cenário, garantir a qualidade e agregar valor aos produtos e serviços passou a atrair em grande parte a atenção dos administradores das empresas que reconhecem que as necessidades dos clientes evoluíram e o produto não é mais um item, mas sim um pacote de valores que os satisfazem.

Concomitante à preocupação com a qualidade e o valor do que se oferece ao mercado, as empresas se questionam quanto à adequação de suas estruturas frente a essa nova realidade. Com a abertura da economia, as forças de mercado estão constantemente alterando os ambientes interno e externo das organizações,

praticamente obrigando-as a uma contínua adaptação ao cenário competitivo, dinâmico e mutável (SCHMITT; MAÇADA, 1997; PIMENTEL, 2003).

A estabilidade econômica alcançada nos últimos anos possibilitou ao consumidor uma melhor avaliação e conseqüente comparação da crescente oferta de produtos similares no mercado. Como conseqüência, o sucesso e a longevidade dos produtos passaram a estar diretamente relacionados aos esforços organizacionais contínuos e otimizados para manter ajustadas, oferta e demanda (PIMENTEL, 2003).

Na tentativa de obter um rendimento operacional diferenciado, o que em outras palavras sugere uma estrutura organizacional competitiva, as empresas passaram a estar mais sintonizadas, principalmente com as inovações tecnológicas, ou pelo menos mais preocupadas, com as características de seu ambiente competitivo, em particular, as percepções e expectativas dos consumidores. Nesse sentido, as empresas passaram a lançar mão da prestação de serviços, como base de sua estratégia de relacionamento com os clientes.

Assim, a busca para a competitividade tornou-se talvez o maior desafio do empresariado nacional. Ela deve ser entendida como a capacidade de a empresa formular e implementar estratégias concorrenciais que lhe permitam conservar, de forma duradoura, uma posição sustentável no mercado. O desempenho competitivo é condicionado por um vasto conjunto de fatores, que pode ser subdividido naqueles internos à empresa, nos de natureza estrutural, pertinentes aos setores e complexos industriais, e nos de natureza sistêmica (PIMENTEL, 2003).

## 2.2 Capacidade tecnológica

A dinâmica do mercado faz com que as empresas tenham que ampliar cada vez mais suas habilidades, isto é, aprender a lidar com as mudanças tecnológicas que ocorrem em seu setor industrial. A capacidade tecnológica consiste nas diferentes formas de acumular competências no tempo, bem como, as diferentes capacidades de fazer escolhas, para poder articular essas competências, com relação a um rol de oportunidades tecnológicas (SCHMITT, 1998).

Lall (1992 *apud* SCHMITT, 1998)<sup>1</sup> diz que capacidade tecnológica é a capacidade de absorção, de domínio, de adaptação, de melhoramento de uma tecnologia ou de inovação por parte de uma organização. Desta forma, relaciona-se à aptidão para assimilar e utilizar uma tecnologia, realizar mudanças e encontrar novas soluções para os problemas.

Percebe-se então que a capacidade tecnológica de uma empresa é o resultado da aplicação dos seus conhecimentos acumulados, ou seja, suas habilidades. A habilidade da empresa, segundo Schmitt (1998), é a capacidade de realizar uma seqüência de comportamentos coordenados de maneira eficaz e que normalmente se repetem. À medida que a habilidade se repete passa a ser encarada como uma rotina pela empresa, no entanto, isso só acontece porque a empresa passou por um processo de aprendizagem, o qual se originou de um processo de resolução de problemas.

---

<sup>1</sup> LALL, S. Technological capabilities and industrialization. *World Development*. 1992.

Dessa forma, toda a solução pode ser encarada como uma inovação. Percebe-se, então, que a ação de resolver problemas é a base da capacidade tecnológica nas empresas. Lall (1992 *apud* SCHMITT, 1998) divide a capacidade tecnológica em três níveis:

**Capacidade tecnológica básica**: caracterizada pela assimilação e utilização de uma determinada tecnologia. É a capacidade mínima para manter em funcionamento um processo produtivo. É o reflexo de um conjunto de conhecimentos empíricos (*know-how*) que se desenvolvem graças ao aprendizado informal, na prática de resolução de problemas que impedem o funcionamento esperado do processo. Essa capacidade pode ser representada pela assimilação dos processos tecnológicos, por atividades de controle de qualidade, pelo *design* dos produtos e manutenção. O conhecimento sobre a tecnologia em uso é adquirido através da seleção das tecnologias mais apropriadas e da adaptação às condições específicas de produção. A troca de informações com o meio externo ocorre, basicamente, via fornecedores de máquinas e equipamentos. Este nível de capacidade tecnológica é característico de empresas que utilizam tecnologias maduras, isto é, que produzem produtos com baixo valor agregado, como alimentos e têxteis.

**Capacidade tecnológica intermediária**: caracterizada pelo esforço de adaptação e modificação da tecnologia. É a capacidade de melhoramento, que visa não somente garantir ritmo adequado de funcionamento, mas aprimorar o ritmo existente, através do melhoramento do que já se faz. Na busca pela manutenção e adaptação das tecnologias às condições competitivas, as empresas obtêm e geram conhecimentos. Através da aprendizagem e domínio das tecnologias, elas criam

condições de realizar pequenas inovações para seu desenvolvimento. Para isso, é necessária uma estrutura mais organizada não só para ultrapassar os problemas, mas para controlá-los. A direção passa a assumir pleno controle sobre os processos de trabalho, pondo em prática atividade de programação e controle da produção (PCP), intimamente ligada à atividade de concepção dos processos. Operam com recrutamento e treinamento para habilitação do pessoal. Este nível de capacidade tecnológica é característico de empresas que se dedicam fortemente à engenharia dos processos e, por isso, utilizam tecnologias na fase de crescimento.

**Capacidade tecnológica avançada:** ou capacidade de inovação, trata-se do nível mais elevado e pressupõe uma estrutura formal que dê sustentação a uma verdadeira atividade de inovação tecnológica. Muito mais do que simplesmente fazer melhor o que já se faz, o objetivo dessa atividade é descobrir novas formas de produção. Trata-se da geração de tecnologia em departamentos de engenharia e laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento. São empresas que efetuam inovações de processo e produto, pesquisa básica e licenciamento de tecnologia para outros. Este nível de capacidade tecnológica é característico de empresas que utilizam tecnologias na fase embrionária e produzem produtos de alto valor agregado.

Para a classificação das empresas em um desses três níveis, podem ser utilizados dois elementos de análise genéricos: a **tecnologia em uso**, subdividida em processo produtivo, qualificação da mão-de-obra e formas de treinamento; e o **estilo de gestão**, subdividida em tecnologias de gestão de produção e programas de qualidade, atualização tecnológica, resolução de problemas e participação operária (conforme Tabela 2).

**Tabela 2**  
**Diferentes capacidades tecnológicas**

	ITENS ANALISADOS	NÍVEL DE CAPACIDADE		
		BÁSICA	INTERMEDIÁRIA	AVANÇADA
TECNOLOGIA EM USO	Conceito Geral	Madura – amplo domínio mundial, baixo nível de agregação de valor aos produtos	Crescente – nível corrente de agregação de valor aos produtos	Embrionária – baixo domínio tecnológico no mundo, alto nível de agregação de valor aos produtos
	Máquinas e equipamentos	Convencionais	Em geral computadorizados	Computadorizados
	Processo produtivo	Manual ou semi-automatizado	Semi-automatizado e automatizado	Automatizado
	Qualificação mão-de-obra	Deficiente 1º grau – universitário	Cursos técnicos 2º grau – universitário	Especialização 2º grau – universitário
	Treinamento	Inexistente ou informal	Informal e formal	Formal
	ESTILO DE GESTÃO	Conceito Geral	Pouca disposição para realizar mudanças	Acompanha o ritmo das mudanças
Tecnologias de gestão		Poucas utilizadas	Experiências com algumas	Amplamente utilizadas
Programas de qualidade		Informal e parcial	Qualidade assegurada	TQM
Atualização tecnológica		Via fornecedores	Clientes e fornecedores	Institutos de pesquisa e universidade
Resolução de problemas		Apenas problemas de rotina	Rotinas e imprevistos	Rotinas, imprevistos e prevenção de problemas
Participação operária		Baixa	Média	Alta

Fonte: Adaptado de Schmitt (1998)

Através da Tabela 2, observa-se de forma resumida a classificação da capacidade tecnológica, que é dividida em dois grupos principais: a tecnologia em uso e o estilo de gestão. Cada coluna representa um tipo de capacidade tecnológica. De acordo com sua capacidade tecnológica, a empresa possuirá determinadas características tecnológicas e estilo de gestão. Para cada tecnologia haverá diferentes formas de ação (diferentes estratégias).

A partir do conhecimento do ambiente tecnológico, com as principais características de uma indústria e da capacidade tecnológica que envolve os

conhecimentos e habilidades, a empresa pode preparar-se para um tipo de estratégia tecnológica.

Segundo Schmitt (1998), as estratégias competitivas das empresas podem ser sintetizadas em três estratégias genéricas, cada uma relacionada a uma estratégia de desenvolvimento da tecnologia, de acordo com a fase da curva S (ver Figura 2).

- **Inovador:** é a estratégia do líder tecnológico. O líder utiliza as novas tecnologias (na fase embrionária), o paradigma atual. Possui capacidade tecnológica avançada e altamente competitiva.
- **Imitador:** é aquele que segue os passos do inovador, porém utiliza tecnologia em expansão, na fase de crescimento. Como possui uma capacidade tecnológica intermediária, acaba por ficar na segunda posição. Geralmente é competitivo nos mercados onde atua.
- **Seguidor:** com sua capacidade básica de inovação, depende de grandes esforços para ser competitivo, pois utiliza-se de uma tecnologia totalmente difundida, em fase de maturidade. Geralmente está associado a produção de produtos de baixo conteúdo tecnológico.

A figura 1 esquematiza a dinâmica do processo estratégico, o qual consiste em adequar as possibilidades tecnológicas de desenvolvimento da empresa em seu ambiente de atuação. O acompanhamento do ambiente onde a empresa atua é condição essencial para a sua sobrevivência, pois revela ameaças e oportunidades.

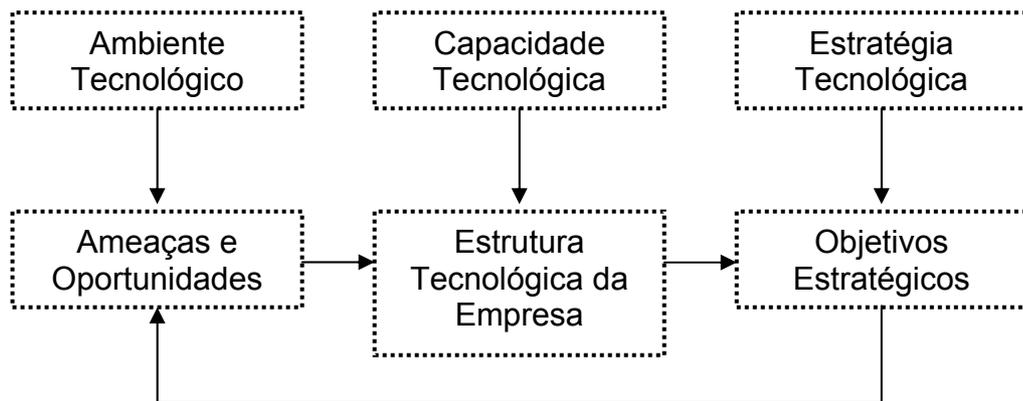


Figura 1: A dinâmica do processo estratégico (Fonte: Adaptado de SCHMITT, 1998)

A análise do ambiente tecnológico deve ser feita para poder estabelecer, a partir de dados reais, a curva S (Figura 2) para a tecnologia que se está utilizando, ou seja, verificar o processo de evolução de uma tecnologia expressando o estado do conhecimento tecnológico e as possibilidades de avanços da empresa.

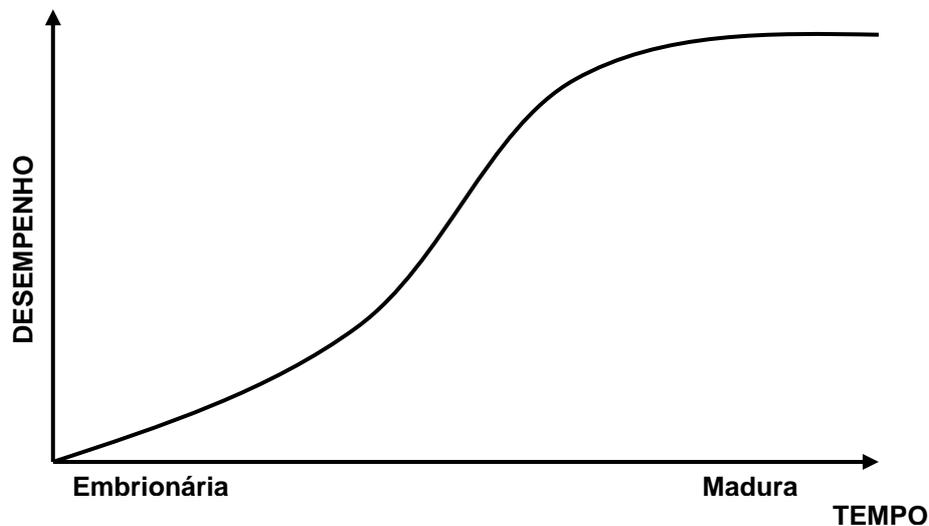


Figura 2: Curva “S” (Fonte: PAVITT, 1984 *apud* SCHMITT, 1998)<sup>2</sup>

De acordo com a figura 2, a curva “S” traça uma trajetória de desenvolvimento de novos produtos ou processos, onde cada ponto sucessivo representa uma melhoria de desempenho. São as trajetórias tecnológicas que pré-determinam a

<sup>2</sup> PAVITT, K. Patterns of technological change. *Research Policy*, v.13, 1984.

direção para o progresso técnico, ou seja, diferentes trajetórias fornecem as indicações quanto às tendências de desenvolvimento tecnológico.

A fase **embrionária** é justamente quando ocorre a inovação; a de **crecimento** é o período de difusão e melhoramento da tecnologia; e a **madura** é onde o ritmo do progresso no desenvolvimento da tecnologia é menor e a magnitude de cada avanço, não causa impactos radicais.

O acompanhamento do ambiente onde a empresa atua é condição essencial para a sua sobrevivência, pois revela ameaças e oportunidades. A partir dessas informações e de acordo com a capacidade tecnológica da mesma, sob a forma de uma estrutura tecnológica, a empresa está preparada para um determinado tipo de estratégia tecnológica. Essa estratégia deve ter objetivos bem claros de atuação. O cumprimento desses objetivos acaba por influenciar o ambiente tecnológico na forma de novas ameaças e oportunidades, tornando-se assim, um processo dinâmico (SCHMITT, 1998).

**Tabela 3**

**Estratégia tecnológica**

<b>Ambiente Tecnológico</b>		<b>Capacidade Tecnológica</b>		<b>Estratégia Tecnológica</b>
<b>Fases da tecnologia</b>	<b>Trajectoria tecnológica</b>	<b>Quantidade de problemas</b>	<b>Atividade de inovação</b>	
Embrionária	Baseada na ciência	Enorme	P&D (capacidade avançada)	Inovadora
Crescente	Intensivo em processos	Grande	Engenharia (capacidade intermediária)	Imitadora
Madura	Dependente de fornecedores	Pequeno	Atividade de resolução de problemas (capacidade básica)	Seguidora

Fonte: Adaptado de Schmitt (1998)

A tabela 3 apresenta resumidamente, os diferentes tipos de estratégia tecnológica. De acordo com seu ambiente tecnológico (fase da tecnologia e trajetória

tecnológica), as empresas poderão assumir diferentes níveis de capacidade tecnológica (quantidade de problemas e atividades de inovação) e investir em diferentes estratégias tecnológicas.

No ambiente tecnológico, além da verificação da maturidade tecnológica, outros aspectos são relevantes como a análise de esforço de inovação das empresas de um setor, a estrutura de produção, o monitoramento da produtividade e da qualidade, o nível de informatização, a capacidade de adaptação e assimilação da tecnologia e o surgimento de inovações incrementais.

Em linhas gerais, a análise do ambiente tecnológico revela as principais características de um setor industrial. Assim, é verificada a forma através da qual são adquiridos e acumulados os conhecimentos tecnológicos.

Segundo Schmitt (1998), a cada fase da tecnologia deverá corresponder um nível de capacidade tecnológica e diferentes estratégias. Quando uma empresa estiver inserida em um ambiente onde se trabalha com novas tecnologias na fase embrionária, sua trajetória baseia-se, sobretudo, em conhecimentos científicos. Essa tecnologia enfrenta enorme quantidade de problemas e requer uma capacidade avançada para sua administração.

Já a empresa que utiliza uma tecnologia em fase de crescimento ainda enfrenta grandes problemas tecnológicos. A capacidade tecnológica deve ser intermediária, com ênfase em engenharia, pois a eficiência nos processos é

fundamental para o aperfeiçoamento tecnológico. O tipo de estratégia tecnológica deve ser a imitativa, que é característica de empresas que seguem as líderes.

As empresas que utilizam tecnologias maduras, ou seja, totalmente dominadas, têm forte dependência dos fornecedores. Os problemas tecnológicos são poucos. Nesse caso, as empresas acabam por resolver problemas rotineiros e não tecnológicos. Conseqüentemente, sua capacidade tecnológica deve ser básica e sua estratégia seguidora, que é característica de empresas que produzem produtos de baixo conteúdo tecnológico.

### **2.3 O setor pesqueiro**

Segundo Abdallah (1998 *apud* SOUZA, 2001)<sup>3</sup>, a atividade pesqueira pode ser definida como aquela que compreende desde a captura até a venda do pescado diretamente ao consumidor ou para a indústria. Na cadeia produtiva pesqueira estão inseridas também as atividades fornecedoras de insumos, representadas por embarcações, redes e apetrechos de pesca.

Já o setor industrial da atividade pesqueira é um segmento do Sistema Agroindustrial do Pescado, o qual constitui-se de estabelecimentos industriais de preparação e fabricação de pescado, envolvendo entrepostos, unidades de preparação e fabricação de conserva do pescado, barcos-fábricas, além do setor de transformação, que contém o corte, a filetagem, a salga, a secagem, a defumação, o

---

<sup>3</sup> Abdallah, P. R. *Atividade Pesqueira no Brasil: Política e Evolução*. Piracicaba: ESALQ-USP, 1998 (Tese em Economia do Meio Ambiente).

cozimento, o congelamento e o enlatamento da matéria-prima (SCHMITT; MAÇADA, 1997; ABDALLAH, 1998 *apud* SOUZA, 2001).

Segundo Siffert Filho e Faveert Filho (1998), a competitividade do setor pesqueiro nacional aponta para vários pontos fracos e alguns fortes:

**Pontos Fracos:** Como se trata de uma atividade extrativista, a disponibilidade de recursos naturais é essencial na determinação do nível de produção e rentabilidade. Uma restrição básica ao desenvolvimento da pesca marítima no Brasil é que, embora a proximidade do equador propicie grande diversidade de espécies, os cardumes são reduzidos. Ademais, a insuficiência de pesquisa reduz as chances de diversificação de espécies capturadas. Quanto à organização do setor, o principal obstáculo parece ser a excessiva descoordenação da cadeia, o que gera ineficiência, traduzida em preços elevados para o consumidor e baixa remuneração para o produtor. Iniciativas de diferenciação de produtos freqüentemente esbarram em descontinuidades no suprimento de matéria-prima, tanto em quantidade quanto em qualidade. A frota tem porte reduzido e é pouco equipada, o que concentra a captura em regiões costeiras, sub-explorando pesca de altura (a mais de 100 milhas da costa). Em decorrência disso e da baixa eficácia dos mecanismos governamentais de controle, a superexploração dos recursos tradicionais comprometeu o nível de produção, como no caso da sardinha, cuja produção caiu drasticamente na década de 90. O acesso ao crédito é difícil, pois os bancos não aceitam os barcos como garantia para empréstimos e as empresas estão muito endividadas. Assim, perpetua-se a situação de sucateamento da frota e de capacidade ociosa.

**Pontos Fortes:** a pesca marítima no Brasil apresenta pontos fortes ainda sub-explorados, destacando-se os seguintes: relativa disponibilidade de espécies de alto valor comercial (camarão, lagosta e alguns peixes nobres, como pargo); hábitos de consumo que valorizam carnes consideradas saudáveis, como as de pescado; e um parque industrial com boa atualização tecnológica e padrões sanitários de nível internacional, embora, em alguns casos, desaparelhado para produtos preparados de maior sofisticação, como os “pronto para comer”.

Nenhum desses pontos tem sido adequadamente utilizado, seja por falhas do sistema público (governamental) de apoio e regulação, seja por estratégias pouco agressivas das empresas locais. Tais deficiências podem comprometer a capacidade do setor para explorar as oportunidades que se apresentam, tais como: diversificação da produção com exploração de novas espécies e regiões (alto-mar); utilização de novas artes de pesca como *long line*, para pesca seletiva de espécies nobres; e aumento do grau de coordenação (por meio de sistemas de comercialização mais eficientes e associações entre empresas), que pode reduzir significativamente o custo ao consumidor e proporcionar produtos de maior qualidade.

A cadeia produtiva do setor pesqueiro no Estado do Rio Grande do Sul é formada por três segmentos a saber: setor a montante, setor de produção e setor a jusante, além do consumidor final (SCHMITT, 1998).

O **setor a montante** é formado pelos fornecedores de matéria-prima, proveniente da pesca artesanal e industrial, e em alguns casos, via importação;

pelos fornecedores de insumos (embalagens, plástico, madeira, etc.); pelos fornecedores de equipamentos (nacional ou importado), e pelos fornecedores de serviços. O **setor produtivo** é aquele responsável pela industrialização do pescado em todas as suas fases, podendo até mesmo efetuar a captura do pescado, exercendo atividades do *setor a montante*. O **setor a jusante** é o encarregado de colocar o produto na mesa do consumidor, sendo o produto final industrializado distribuído no atacado e varejo.

### 2.3.1 Tecnologia utilizada

Segundo Gonçalves e Ribeiro (2004), os principais problemas tecnológicos da indústria estão associados à ausência de pesquisa na captura, a baixa automação dos processos produtivos, tecnologias de conservação do produto e pouco desenvolvimento de novos produtos.

A tecnologia utilizada em diferentes empresas que compõem a indústria pesqueira do Rio Grande do Sul e Santa Catarina é madura e amplamente difundida. A maioria dessas empresas não possui diferencial significativo em máquinas e equipamentos, com exceção das empresas que possuem sistema de congelamento rápido (*Individually Quick Frozen* – IQF) em Girofreezer e o sistema de congelamento criogênico (N<sub>2</sub> líquido).

Ainda de acordo com Gonçalves e Ribeiro (2004), as empresas que fazem algum tipo de atualização tecnológica direcionam seus investimentos na compra de

equipamentos para a cadeia do frio. No entanto, a forma da produção é a clássica, os recursos humanos têm baixa qualificação e o treinamento, infelizmente, é precário.

A maioria das empresas tem a intenção de inovar em novos produtos, embora, exista outras prioridades. Além disso, já possuem um nicho de mercado específico para seus produtos e uma inovação ou o desenvolvimento de um novo produto poderia trazer problemas operacionais.

Analisando a indústria pesqueira do Rio Grande do Sul e a tecnologia por eles adotada, Schmitt (1998) e Gonçalves e Ribeiro (2004) mostram que as principais tendências encontradas referem-se à diversificação dos produtos e especialização. Através da diferenciação dos produtos, que é essencial para as empresas de tecnologia madura, é possível satisfazer diferentes nichos de mercado. Nesse sentido, a especialização surge como preocupação em criar valor aos produtos, e assim, é necessário desenvolver novos processos.

**Tabela 4**

**Resumo do ambiente tecnológico da indústria do pescado**

<b>Aspectos analisados</b>	<b>Resultados</b>
Tecnologia utilizada	Madura
Esforço de inovação	Inovações incrementais através do lançamento de novos produtos
Trajectoria tecnológica	Dominada pelos fornecedores
Produtos	Especializados – para atender diferentes nichos de mercado
Máquinas e equipamentos	As mais modernas disponíveis no mercado
Processo produtivo	Automatizado
Controle da qualidade	Em todas as fases do processo
Nível de informatização	Presente em alguns processos
Qualificação de mão-de-obra	Altamente especializada
Marketing	Ousado – campanhas de conscientização das vantagens de se consumir pescado
Principais tendências	Aumento da oferta de matéria-prima por meio da aquicultura

Fonte: Schmitt (1998)

Na tabela 4, Schmitt (1998) apresenta de forma resumida os principais aspectos analisados no ambiente tecnológico da indústria pesqueira em diversos países. Apesar de as indústrias utilizarem tecnologias maduras, existe a preocupação em inovar produtos e processos. O resultado do esforço de inovação é a competitividade da indústria pesqueira nesses países.

### **2.3.2 Principais problemas e dificuldades do setor pesqueiro**

O desenvolvimento da pesca depende de vários fatores interligados, que concorrem para criar as condições ideais de trabalho, dentre elas, a existência de recursos pesqueiros, capacidade tecnológica, disponibilidade de força de trabalho, possibilidade de distribuição, processamento, marketing, etc.

Segundo Richter (2000), o número de indústrias de pescado no Brasil, vem apresentando decréscimo nos últimos dez anos, ocorrendo maior redução nas fábricas de conserva e barcos-fábrica. Na década de 80, predominava a industrialização de pescados inteiros e frescos, com baixo nível de elevação e agregação de valor dos produtos, tendo a indústria de conservas, principalmente de sardinhas, papel fundamental. Atualmente, com a redução da oferta dessa espécie no total capturado, vem ocorrendo maior diversificação com outras espécies mais abundantes, destacando-se o atum e o camarão.

Essa situação não difere do setor industrial pesqueiro do Rio Grande do Sul, sendo que o baixo nível de agregação de valor aos produtos pesqueiros ainda

prevalece. Segundo Rodrigues (2002), a situação do setor industrial pesqueiro do Rio Grande do Sul tomou características dramáticas a partir do momento em que espécies tradicionais de pescado, sustentáculos do parque industrial, começaram a apresentar decréscimos nos desembarques (de 105.000 toneladas em 1973 para 43.000 toneladas em 2001), fruto da procura incessante de matéria-prima, muitas vezes com a utilização de métodos e artes de pesca comprometedoras, causando profundos reflexos na indústria pesqueira.

A conseqüência ao longo de 30 anos foi a quebra de empresas e o empobrecimento do setor, especialmente pescadores, por terem pouca capacidade de sustentação econômica. As empresas sediadas em Rio Grande (RS), por exemplo, foram gradualmente reduzidas e até sucateadas, sendo que algumas se mantêm ainda operando sob a forma de prestação de serviço para outras empresas e até pequenos comerciantes (SCHMITT; MAÇADA, 1997; SCHMITT, 1998).

Segundo Pinho e Netto (2002), cerca de 11 empresas operam formalmente em Rio Grande, garantindo emprego a aproximadamente 2.500 pessoas em terra e uma atividade pesqueira propriamente dita, envolvendo um contingente avaliado em 5.000 pescadores. As últimas informações estatísticas oferecidas pelo CEPERG/IBAMA dão conta de que os desembarques em Rio Grande caíram em torno de 40.000 toneladas anuais de pescado.

Assim, as dificuldades para obter matéria-prima, aliado à falta de conhecimento e investimentos para investigar outras espécies ainda sub-exploradas, levaram a indústria pesqueira a enfrentar situações delicadas. Comparando-se a capacidade

instalada na década de setenta, o parque industrial apresenta ociosidade de cifras elevadas, gerando um aumento gradual e constante nos índices de desemprego, fato que não é apenas limitado à indústria, mas ao setor pesqueiro em geral, desde a captura até a comercialização final do produto.

Por outro lado, à medida que forem sendo introduzidas melhorias tecnológicas, tanto na captura como no processamento, será possível incrementar a oferta de produtos com melhor qualidade, o que constitui um grande desafio para esse setor.

## **CAPÍTULO 3**

### **UTILIZAÇÃO DO ADITIVO FOSFATO EM PESCADO**

#### **3.1 Localização da água no músculo do pescado**

O pescado é um alimento muito popular em nível mundial, com alto valor nutritivo, o que explica a alta demanda por parte dos consumidores. Além disso, os crescentes custos dos produtos geram expectativas referentes à qualidade. Os consumidores esperam adquirir o “produto pescado” de alta qualidade e que tenham a melhor aparência, mínima perda de peso, principalmente os congelados (GONÇALVES, 2004a, 2004b).

Imediatamente após a captura, uma série de alterações complexas (bioquímicas e microbiológicas) ocorre na superfície e no interior da porção do músculo do pescado, reduzindo a qualidade do mesmo. A água é o composto mais abundante encontrado, tanto em peso como em volume (70-80%), no músculo. Como componente principal, tem influência nos atributos sensoriais e na vida útil. No entanto, uma parte dessa água é perdida durante o transporte desde a captura até o processamento e posterior comercialização, através de exsudação, evaporação ou cocção (TOLDRÁ, 2003; GONÇALVES, 2004a, 2004b).

Assim, as empresas processadoras de pescado têm a grande preocupação em reter essa água, primeiro por razões econômicas, pois elas são pagas pelo peso do pescado e em segundo lugar, pela qualidade do produto final (TOLDRÁ, 2003). Por outro lado, o mesmo autor comenta que uma perda excessiva de água pode

gerar uma grande insatisfação por parte dos consumidores, principalmente pelas seguintes razões: a exsudação do pescado gera uma aparência indesejada; a redução do tamanho do pescado durante a cocção; e principalmente a perda dos atributos sensoriais (suculência, textura e cor) deixam o pescado menos atrativo.

A maior parte da água encontrada no músculo está localizada nas miofibrilas, nos espaços entre os filamentos grossos e finos. Parte dessa água está na forma livre enquanto que o restante está ligado às proteínas, especialmente a miosina e actina, que representam o maior percentual (65%) entre as proteínas miofibrilares (TOLDRÁ, 2003).

A habilidade do músculo *post-mortem* na retenção natural do conteúdo de água é conhecida como capacidade de retenção de água (CRA). A força de interação entre a água e a proteína varia com suas distâncias e com o meio onde elas estão, principalmente com o pH do meio, que exerce uma influência significativa na retenção de água intramuscular.

Quanto mais próximo da neutralidade, maior será a retenção de água, mas se o pH se aproximar do ponto isoelétrico das proteínas ( $\text{pH} \approx 5,0$ ), como consequência do acúmulo de ácido láctico no *post-mortem*, importantes componentes do músculo (mioglobina, enzimas lisossomais, nucleotídeos e nucleosídeos, aminoácidos livres, vitaminas e minerais) são solubilizados em água liberada do músculo e parcialmente perdidos no *drip* (gotejamento), onde há uma perda significativa da qualidade final do pescado através do aumento da atividade enzimática (TOLDRÁ, 2003).

### 3.2 Utilização de fosfato em pescado

Ciente da perda de água durante a captura e processamento, as práticas comerciais têm envolvido o controle, adição (hidratação) e retenção da umidade do pescado durante a captura, processamento, distribuição, estocagem e preparação. O tratamento do pescado com fosfatos, para garantir a sua qualidade, tem sido aplicado por muitos anos. No entanto, excessiva adição de água pode levar à adulteração resultando em fraude econômica, enquanto que um limite de água e a perda de água podem comprometer a qualidade, a vida útil e a aceitação do produto pelo consumidor (SCHNEE, 2004; GARRIDO; OTWELL, 2004).

Dentre as propriedades funcionais alteradas pela adição de fosfato em pescado e seus produtos estão a retenção da umidade e sabor natural, inibindo a perda de fluidos durante a distribuição e a comercialização, a emulsificação (principalmente em produtos de salsicharia), a inibição do processo de oxidação lipídica (pela quelação de íons metálicos), a estabilização da cor, e a crioproteção estendendo, desse modo, a sua vida útil (NETO; NAKAMURA, 2003; SCHNEE, 2004; ÜNAL *et al.*, 2004).

Recentemente, o uso de fosfatos em alguns segmentos da indústria pesqueira tem sido objeto de exame minucioso das instituições governamentais em vários países, incluindo o Brasil. Quando utilizado inadequadamente, a absorção excessiva de umidade pode levar à acusação de fraude econômica. No entanto, quando aplicados criteriosamente, os fosfatos retêm a umidade natural resultando em produtos mais macios e suculentos. Importante destacar que os polifosfatos

nunca deveriam ser utilizados para mascarar um produto de qualidade inferior ou deteriorado (AITKEN, 2001; NETO; NAKAMURA, 2003).

### 3.2.1 Classificação e nomenclatura

Os fosfatos são obtidos pelo refino dos fosfatos cálcicos que ocorrem naturalmente nas rochas minerais. Através de neutralização total ou parcial do ácido fosfórico com íons metálicos alcalinos (sódio, potássio ou cálcio), duas classes de fosfatos são formadas: ortofosfatos e pirofosfatos (DZIEZAK, 1990; LAMPILA, 1992; NETO; NAKAMURA, 2003; WFM, 2004).

As estruturas básicas para os sais de fosfato são os ácidos ortofosfóricos. Os sais formados pela reação com uma base, como o hidróxido de sódio, são por essa razão referidos como ortofosfatos, além de outros sais de sódio que também estão apresentados na Tabela 5, com as nomenclaturas comuns na literatura, bem como o código *International Number System for Food Additives* – INS (MARUJO, 1988; DZIEZAK, 1990; TEICHER, 1999; NETO; NAKAMURA, 2003; WFM, 2004).

**Tabela 5**

#### **Ácido Fosfórico e Ortofosfatos de Sódio**

<b>Nome</b>	<b>INS</b>
Ácido Fosfórico, Ácido Ortofosfórico, Fosfato de Sódio Monobásico (MSP)	338
Fosfato Monossódico, Ortofosfato Monossódico, Fosfato de Sódio Primário, Bifosfato de Sódio	339i
Fosfato de Sódio Dibásico (DSP), Fosfato Dissódico, Ortofosfato Dissódico	339ii
Fosfato de Sódio Tribásico (TSP), Fosfato Trissódico, Ortofosfato Trissódico	339iii

Fonte: Teicher (1999)

Quando os ortofosfatos são aquecidos sob condições controladas de pH, ocorrem reações, ou eles se condensam formando os pirofosfatos ou difosfatos. Se, sob condições controladas, forem usadas temperaturas mais altas, ocorrerá a polimerização, produzindo os tripolifosfatos e componentes de maiores pesos moleculares.

A Tabela 6 apresenta os aditivos mais comumente usados no processamento de carnes, aves e pescado (DZIEZAK, 1990; TEICHER, 1999; WFM, 2004).

**Tabela 6**

**Pirofosfatos de Sódio e Polifosfatos de Sódio**

<b>Nome</b>	<b>INS</b>
Pirofosfato Ácido de Sódio (SAPP), Dihidrogeno Pirofosfato de Sódio, Dihidrogeno Difosfato de Sódio, Pirofosfato Dissódico, Pirofosfato de Sódio Dibásico	450i
Pirofosfato Tetrassódico (TSPP), Pirofosfato de Sódio, Pirofosfato de Sódio Tetrabásico, Difosfato de Sódio	450iii
Tripolifosfato de Sódio (STP), Trifosfato Pentassódico, Trifosfato de Sódio	451i
Hexametáfosfato de Sódio (SHMP), Polifosfato de Sódio, Vítreo Metafosfato de Sódio	452i

Fonte: Teicher (1999)

### 3.2.2 Propriedades físicas, químicas e funções

Segundo Marujo (1988), o “Food Chemicals Codex” estabelece as seguintes especificações para os fosfatos a serem utilizados em alimentos:

- Alto grau de pureza – variável conforme o produto
- Arsênico – máximo 3 ppm
- Fluoreto – máximo 50 ppm
- Chumbo – máximo 5 ppm
- Metais pesados – máximo 10 ppm
- Insolúveis – máximo 0,1 %

Nas aplicações em pescado, o fosfato mais comumente utilizado é o Tripolifosfato de Sódio (STP) puro, ou em misturas (*blends*) com Hexametafosfato de Sódio (SHMP) ou Pirofosfato Ácido de Sódio (SAPP) e/ou Pirofosfato Tetrassódico (TSPP), pois exibem uma combinação de propriedades, tais como solubilidade, acerto do pH do meio e tolerância aos íons  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , freqüentemente presentes na água de processamento. Algumas propriedades típicas estão resumidas na Tabela 7 (TEICHNER, 1999; NETO; NAKAMURA, 2003; ÜNAL *et al.*, 2004).

**Tabela 7**  
**Propriedades dos fosfatos comumente utilizados**

Propriedade	STP	SHMP	SAPP	TSPP
pH (solução aquosa 1%, 25°C)	9,8	6,9	4,4	10,2
Solubilidade (g/100g; sol./sol.)	13	> 60	13	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	58	67	63	53
Na <sub>2</sub> O Total (%)	42	32	28	46

STP: Tripolifosfato de Sódio; SHMP: Hexametafosfato de Sódio; SAPP: Pirofosfato Ácido de Sódio; TSPP: Pirofosfato Tetrassódico

Fonte: Marujo (1988); Dziezak (1990) e Teicher (1999)

### 3.2.2.1 Hidratação e capacidade de retenção de água

De acordo com FDA (1993), o tripolifosfato de sódio é um aditivo da família dos fosfatos utilizado na indústria do pescado com a função umectante, ou seja, essas substâncias mantêm a umidade no produto, sendo mais utilizado no processamento de *scallops*, camarão e lagostas.

Segundo Detienne e Wicker (1999), a interação dos polifosfatos com o tecido muscular e o mecanismo de hidratação e tenderização da carne não estão

completamente entendidos. Alguns fatores hipotéticos discutidos entre diversos pesquisadores têm mostrado que essas ações dos polifosfatos no tecido muscular podem ocorrer devido ao aumento do pH da carne, ao aumento da força iônica, quelação de íons metálicos e dissociação do complexo actomiosina. Desses, o aumento do pH e da força iônica são os mais amplamente hipotetizados.

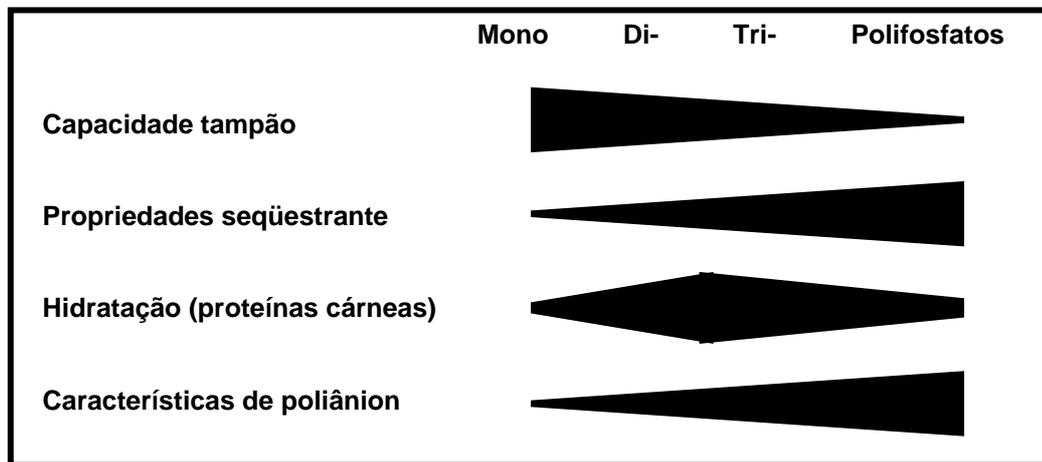
Segundo Sgarbieri (1996) e Ordóñez-Peneda (2005), a capacidade de retenção de água (CRA) envolve uma interação entre a proteína ou alimento protéico com a água. A maior ou menor afinidade da proteína para com a água também se relaciona com outras propriedades funcionais como cor, textura, firmeza, maciez e, sobretudo, a suculência.

Os fatores que modificam a CRA são diversos, entre eles, os que têm um forte efeito às mudanças *post mortem*, levando à produção de ácido láctico e à conseqüente redução do pH, à perda de ATP, à instauração do *rigor mortis* e a mudanças da estrutura celular associada à atividade proteolítica enzimática (ORDÓÑEZ-PENEDA, 2005).

Os polifosfatos ajudam a solubilizar as proteínas musculares e a diminuir a acidez (elevam pH) da carne, na qual incrementam o espaço ao redor das proteínas e, assim, maior quantidade de água pode manter-se entre as proteínas (MINATTI, 2004).

O efeito do fosfato na retenção e ligação com as moléculas de água é devido a um efeito polianiônico específico ou de alteração da carga das proteínas do

músculo. Esse efeito somente se alcança através de um grupo de fosfatos especiais chamados “difosfatos”, que fazem com que as proteínas atraiam as moléculas de água (Figura 3).

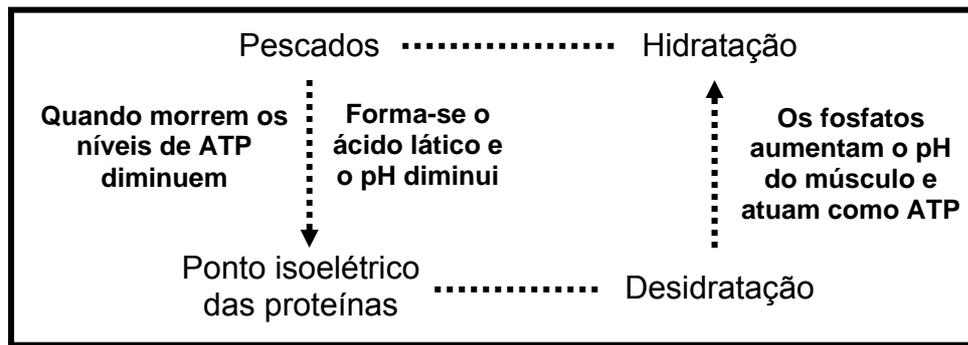


**Figura 3: Características químicas dos fosfatos**  
(Fonte: Schnee, 2004)

As cadeias longas de fosfatos podem ser menos eficazes, e sua efetividade dependerá de quão rápida é a sua conversão em difosfato, por meio das enzimas musculares (MARUJO, 1988; DZIEZAK, 1990; TEICHER, 1999; SCHNEE, 2004).

O aumento moderado do pH (condição menos ácida) devido ao uso de fosfatos é, também, um fator importante, mas não o único, na retenção de água. As proteínas do pescado mostram capacidade de retenção de água menor quando o pH muscular estiver em torno de 5,4 (ponto isoelétrico das proteínas).

Os fosfatos aumentam o pH a um nível ótimo de aproximadamente 6,4 (Figura 4). Se o pH final do produto é muito alto, a vida útil diminui e defeitos como translucidez, aspecto saponáceo e decomposição da gordura são observados (DZIEZAK, 1990; TEICHER, 1999; SCHNEE, 2004).



**Figura 4: Efeitos dos fosfatos na bioquímica do músculo**  
(Fonte: Schnee, 2004)

Como resultado do aumento da capacidade de retenção de água pela proteína em carne cozida, as seguintes melhorias são geralmente observadas: melhoria no rendimento (8 a 10%), melhor retenção do sabor e melhor textura (TEICHER, 1999; NETO; NAKAMURA, 2003).

Outras funções benéficas dos fosfatos incluem a capacidade de seqüestrar e quelar cátions metálicos como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A quelação de íons ajuda a inibir o desenvolvimento de rancidez oxidativa, e estabilizar a cor, considerando que a quelação do  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  também influencia a capacidade de retenção de água (MARUJO, 1988; DZIEZAK, 1990; TEICHER, 1999; NETO; NAKAMURA, 2003).

Outra função dos fosfatos é na prevenção de cristais de estruvita que podem se formar no processamento de enlatados de atum e caranguejos ou siris. “Estruvita” são cristais de fosfato de amônio-magnésio com forma de agulha que parecem pedaços de vidro. Fosfatos, como o Pirofosfato Ácido de Sódio (SAPP) ligam-se aos íons magnésio e previne a formação desses cristais (MARUJO, 1988; DZIEZAK, 1990; LAMPILA, 1993; NETO; NAKAMURA, 2003; SCHNEE, 2004; WFM, 2004).

### 3.3 Aplicações gerais dos fosfatos

Thorarinsdottir *et al.* (2004) comprovaram que a efetividade dos fosfatos nas propriedades de retenção de água em produtos cárneos dependia do tipo e da quantidade de fosfato, bem como do tipo produto o que foi processado com a adição do fosfato.

Os fosfatos são geralmente aplicados por imersão, spray, injeção ou tambleamento (massageamento) em solução de fosfatos em diferentes concentrações. A adição a seco também é utilizada em sistemas cárneos moídos. Dentre esses sistemas apresentados, a maneira mais eficiente de aplicar o fosfato é através do tambleamento a vácuo. No entanto, um tambleamento em excesso poderá acarretar na extração de proteínas antes da absorção da solução de fosfato (OTWELL, 1992; 1993; LAMPILA, 1993; ÜNAL *et al.*, 2004).

Pesquisas desenvolvidas por Aitken (2001) demonstraram que a maneira mais fácil de aplicar fosfatos em produtos cárneos é por imersão com leve agitação para que toda a superfície entre em contato com a solução.

Ultimamente, têm-se observado o uso crescente de sistemas contínuos de adição de fosfatos, além de métodos descontínuos que são muito utilizados, onde se faz a imersão do pescado em soluções com concentrações e tempos variáveis. Deve-se assegurar em qualquer sistema aplicação uniforme do fosfato para garantir um bom rendimento (MARUJO, 1988; LAMPILA, 1992).

Os fosfatos são aplicados em soluções de 2 a 10% para obter a ativação ótima das proteínas, o que resulta em aproximadamente 0,5% de fosfato residual no produto final. Os fosfatos também podem ser aplicados por meio de gelo que tenha sido preparado com fosfato e água. As concentrações exatas e o tempo de tratamento dependem principalmente da espécie do pescado. O tratamento é mais eficiente logo após a captura e deve ser feito antes de qualquer tratamento térmico.

Segundo Schnee (2004), as concentrações mais comumente utilizadas pela indústria são:

- Produção de gelo: solução a 3%
- Lavagem e/ou Imersão: solução de 2 a 6% por 2 a 20 minutos
- Aspersão: solução de 5 a 10%
- Tumbleamento (massageamento): solução de 2 a 6%
- Injeção: solução de 5 a 8%
- Adição a seco: 0,3 a 0,5% para sistemas cominuídos
- Glaciamento: solução a 5%

No caso do glaciamento, etapa posterior ao congelamento, onde o pescado congelado (com temperatura abaixo de  $-18^{\circ}\text{C}$ ) é imerso em água, com ou sem aditivos, a  $1-3^{\circ}\text{C}$  durante 5 a 10 segundos, com a finalidade de proteger a superfície do produto com uma fina camada de gelo (OGAWA, 1999), o fosfato irá evitar a desidratação do produto durante o armazenamento, embora não tenha efeitos muito significativos na diminuição da perda no descongelamento. Outro benefício do glaciamento é a melhoria no manuseio dos produtos congelados, tornando-os mais resistentes às quebras, proporcionando sensível economia (MARUJO, 1988; OGAWA, 1999).

### **3.3.1 Aplicações específicas dos fosfatos**

#### **3.3.1.1 Remoção da casca do camarão**

Uma alternativa para a auxiliar remoção mecânica da casca do camarão é o uso de solução de tripolifosfato de sódio (1 a 6%). Em alguns casos a concentração é mais elevada chegando a 8-10%. Esta técnica aumenta a recuperação da carne do camarão de 20 a 30%, baseado no peso inicial (HENSON; KOWALEWSKI, 1992; NAKAMURA; NETO, 1992).

Os camarões também são imersos em solução de tripolifosfato, seguido de cozimento a vapor, passagem por roletes de aço flexível, onde a carne é separada da casca enfraquecida pela quelação de  $\text{Ca}^{2+}$ , embalada e congelada (o cozimento é opcional). As soluções são recicladas, periodicamente reforçadas pela adição de polifosfatos, e eventualmente descartadas. Cada processador opera de uma forma diferenciada, alguns substituem as soluções diariamente, outros após dois ou três dias (HENSON; KOWALEWSKI, 1992; LAMPILA, 1992; NAKAMURA; NETO, 1992; TEICHER, 1999; NETO; NAKAMURA, 2003).

#### **3.3.1.2 Camarão**

O camarão é um produto altamente perecível e deve ser mantido em condições de baixa temperatura para prolongar sua qualidade e sua segurança. Por essas razões, todos os tratamentos com fosfatos devem ser conduzidos a temperaturas inferiores a 4°C ou entre 0°C e 2°C por longos períodos de exposição.

Assim, baixas temperaturas devem ser mantidas durante o período de exposição e os fosfatos selecionados devem ser mais solúveis em baixas temperaturas e permanecerem solúveis nessas temperaturas.

Os camarões são processados de diferentes maneiras, de acordo com a espécie e demanda dos consumidores. Geralmente os fosfatos não penetram no exoesqueleto dos camarões e somente são funcionais antes da cocção. O uso apropriado de fosfatos em camarão resulta em melhor rendimento do produto e promove benefícios sensoriais para o consumidor.

Para camarão descascado ou descascado e desveinado (retirada das vísceras) tratado com fosfato a 2-4% por 20-120 minutos (4°C) tem-se um aumento de 5 a 8% da aceitabilidade quando comparado com o camarão não tratado, enquanto que para o camarão descascado com valor agregado (corte borboleta) tratado com fosfato a 2-4% por 10-25 minutos (< 4°C) têm-se um aumento de 8 a 10% da aceitabilidade (GARRIDO; OTWELL, 2004).

### **3.3.1.3 Caranguejo**

Os efeitos primários do fosfato no caranguejo são: maior rendimento, melhor qualidade da carne e o aumento do período de estabilidade no armazenamento congelado. Pedacos *in natura* de caranguejos podem ser imersos em uma solução de polifosfato (8-10%) por 1 a 2 horas antes do cozimento a vapor (NETO; NAKAMURA, 2003).

#### **3.3.1.4 Almejas (molusco bivalve)**

As almejas se abrem, normalmente, por meio de um choque de calor, logo, se separam as partes comestíveis e estas são tratadas por uma mistura (*blend*) comercial (Di-, Tri- e Polifosfato de sódio) em imersão por 24 horas, numa menor concentração (1,5 a 3%) para almejas maiores e numa maior concentração (5%) para almejas menores.

Para que a carne das almejas fique mais tenra, recomenda-se a utilização de enzimas para amolecer a carne, junto à aplicação de fosfatos. Depois de um tempo controlado de reação, a enzima pode ser inativada pelo calor ou frio. As almejas de maior tamanho também podem ser injetadas com aproximadamente 5% de solução de injeção que contenha “suco de almejas” (resultante da cocção das mesmas), 5 a 10% da mistura (*blend*) comercial e enzimas para amolecê-la (SCHNEE, 2004).

#### **3.3.1.5 Vieiras**

O tratamento de vieiras é similar ao tratamento de camarões. Após remover a concha, as carnes devem ser completamente lavadas e resfriadas. O tempo de imersão das vieiras em TPF (3 a 5%) por 10-30 minutos preserva sua textura e sabor, enquanto que um tratamento mais prolongado resultará em esponjosidade e perda de sabor ou de desenvolvimento de textura de borracha ou de gel após o cozimento. O tratamento apropriado de vieiras com fosfatos ajuda a reter o peso inicial depois do descongelamento e reduzir perdas após a cocção em até 25%

quando comparado com os 40% de perda das vieiras não tratadas (NETO; NAKAMURA, 2003; SCHNEE, 2004).

#### **3.3.1.6 Escalopes (*Scallops*)**

O uso de tripolifosfato de sódio em escalopes nas concentrações de 4% (20 minutos), de 10% (1 minuto) e de 2,5% até que a umidade atingisse 82%, 84% e 86%, respectivamente, adicionados de 1% de NaCl mostrou-se eficiente no controle da perda do líquido (*drip*) no descongelamento e após a cocção, além de diminuir a contagem microbiana. Nenhum benefício adicional foi verificado pela longa exposição ao TPF, enquanto que em pequena exposição produziu efeitos funcionais desejáveis, geralmente sem exceder 83% de umidade (RIPPEN *et al.*, 1993).

#### **3.3.1.7 Filés de peixe**

Os melhores resultados para filés ou pedaços de carne crua são obtidos com uma imersão ou lavado em solução de 2 a 6% de fosfato, até que aproximadamente o teor residual de fosfato atinja 0,5%. Algumas espécies necessitam menos de 1 minuto de tratamento para alcançar essa quantidade, mas outras não excedem esse nível, mesmo após uma exposição prolongada. As soluções de fosfato são muito eficazes e controláveis quando se utilizam em contato direto com a carne do peixe e não com o peixe inteiro, já que não penetra na pele ou nos ossos. Para uma melhor penetração na carne, um sistema de massagem ou “tambleamento” a vácuo ou por injeção, pode ser utilizado, principalmente para espécies como o atum, bagre e alguns mariscos (TEICHER, 1999; AITKEN, 2001; SCHNEE, 2004).

### 3.3.1.8 Pescado curado e defumado

O processo de defumação pode ser considerado como valor agregado. Antes da defumação, o pescado é tratado normalmente com soluções saturadas de NaCl para condimentar e endurecer a carne, além de auxiliar no preparo da superfície muscular para a defumação. Nesse processo de salga, pode ocorrer perda do exsudado do pescado e peso.

Fosfatos dissolvidos na salmoura reduzem as perdas de água durante a defumação fria ou quente, auxiliam a penetração da fumaça e o produto final fica com melhores características sensoriais. Para um *blend* comercial (Di- e Trifosfato de sódio e potássio), recomenda-se imersão do produto numa solução de 2 a 6% de fosfato em salmoura a 18% por 5 horas (proporção pescado:salmoura 1:2), seguido de uma pré-secagem e defumação. Também pode-se injetar de 8 a 18% dessa solução (2 a 8% de fosfato) diluído em salmoura de 20 a 25%, seguido das etapas de cura, pré-secagem e defumação. Antes do consumo, esse produto deve ser imerso em água para que a quantidade de NaCl seja de aproximadamente 3% (SCHNEE, 2004).

### 3.4 Efeito sinérgico da combinação de NaCl com fosfatos

No processamento de pescado, a solubilização do tripolifosfato de sódio irá sofrer interferência se a água apresentar teores elevados de sal. Recomenda-se que os fosfatos sejam dissolvidos antes da adição de sal, uma vez que o sal reduz a

solubilidade dos fosfatos, e que se utilize uma mistura (*blend*) de fosfatos compatível com a presença de sal (TEICHER, 1999).

Para alguns produtos, os fosfatos são aplicados com sal, para ajudar a interação entre as proteínas e distribuir melhor o sabor. Mas o sal aumenta a pressão osmótica da solução e assim, a quantidade de água que é absorvida decresce (LAMPILA, 1992; TEICHER, 1999; SCHNEE, 2004).

### **3.5 Cuidados associados ao uso do fosfato**

Nem todas as fontes de tripolifosfato de sódio exibem níveis aceitáveis de substâncias insolúveis e características de solubilidade. Alguns cuidados devem ser tomados, quando do uso de produtos de diferentes fontes, com matérias-primas e processos de fabricação diferentes. Entre os fatores que afetam o desempenho do tripolifosfato de sódio estão a forma cristalina, a granulometria e a densidade (TEICHER, 1999).

Os fatores tempo de imersão e concentração de fosfato devem ser muito bem estudado, visto que para um mesmo produto ou espécie, a imersão numa solução de fosfato a 5% requer um tempo de tratamento de 24 horas, enquanto que numa solução a 25% requer apenas 2 segundos para alcançar o mesmo efeito, ou seja, inibição da formação de coágulo protéico superficial e redução da perda pela cocção (OTWELL, 1992; LAMPILA, 1993).

Também deve-se tomar cuidado quando o fosfato for aplicado ao pescado com diferentes espessuras, diferentes partes do músculo, diferentes espécies e o conteúdo de umidade inicial. Outro aspecto que exige atenção refere-se ao tratamento de pequenos camarões sem casca e desveinado (retirada das vísceras), devido à tendência de ocorrer tratamento excessivo, resultando na formação de uma aparência transparente ou vítrea e uma textura viscosa (LAMPILA, 1993; NETO; NAKAMURA, 2003).

Quando são utilizados níveis elevados de polifosfatos, o processamento e o sabor podem ser afetados. Um gosto adstringente tem sido relatado em níveis superiores a 0,5%. A solução de polifosfato também pode ser hidrolisada para a forma de ortofosfato na presença da enzima fosfatase, encontrada na carne. Se isso ocorrer, o ortofosfato pode reagir com os ácidos graxos e formar sabões apresentando um sabor característico (TEICHER, 1999).

O fosfato dissódico formado da hidrólise dos polifosfatos poderia também formar cristais na carne durante a refrigeração, devido à redução da solubilidade. Essa formação de cristais resulta em áreas alcalinas localizadas que podem escurecer o tecido muscular quando aquecido. Os processadores aprenderam a evitar esses problemas potenciais, dando a devida atenção às condições e aos detalhes de processamento, como mantendo a solução por não mais que 12 a 24 horas a temperatura reduzida, e assegurando uma boa distribuição (LAMPILA, 1993; TEICHER, 1999).

### 3.6 Legislação

É de extrema importância a preocupação de todos os setores atuantes no segmento de pescados com a saúde e a proteção dos consumidores. No entanto, alguns princípios são válidos para os aditivos em geral e devem ser observados (MARUJO, 1988):

- nenhuma substância deve ser usada para disfarçar algum dano ou inferioridade de qualidade e nem fazer o produto parecer melhor ou de maior valor do que realmente é;
- o uso de aditivos é aceitável, contanto que sejam utilizados para as propostas indicadas, dentro dos limites de quantidade estabelecidos pela legislação e sob as condições específicas para tal utilização;
- para se assegurar da qualidade e segurança dos aditivos e outros produtos em geral, deve-se cuidar para que os produtos atendam às especificações de pureza da legislação apropriada.

O tripolifosfato de sódio é um dos pertencentes à família dos fosfatos utilizados na indústria do pescado que pode ser utilizado como umectante, ou seja, substâncias que mantêm a umidade do produto (FDA, 2003).

Tabela 8

## Uso de fosfato em pescado segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Produto	Aditivo	INS	Dose máxima no produto final
	Polifosfatos:		
	hexametáfosfato de sódio	452 i	
	metafosfato de sódio	452 i	
Revestimento externo de pescado congelado (Res. CNS/MS no. 4, de 24 de novembro de 1988)	metafosfato de potássio	452 ii	0,5%
	pirofosfato de sódio	450 iii	(0,5g/100g )
	pirofosfato de potássio	450 v	ou
	tripolifosfato de sódio	451 i	(0,5g/100ml)
	tripolifosfato de potássio	451 ii	
	polifosfato de cálcio	452 iv	

Fonte: Brasil (1988)

Pode-se observar na Tabela 8 que o fosfato somente pode ser utilizado após o congelamento, no processo de glaciamento, na concentração máxima de 0,5%. É estranha a liberação desse aditivo, somente para essa etapa, pois o mesmo acaba não tendo sua função principal, ou seja, a de aumentar a capacidade de retenção de água no produto, apenas atua como um agente que previne a quebra da camada de gelo.

Tabela 9

## Uso de fosfato em pescado segundo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Produto	Aditivo	INS	Dose máxima no produto final
Revestimento externo de pescado congelado (Ofício Circular n° 13/70 e n° 009/2003)	Tripolifosfatos	451 i	0,5%
		451 ii	(0,5g/100g ) ou (0,5g/100ml)

Fonte: Brasil (1970)

Segundo o DIPES/DIPOA/MAPA (BRASIL, 2003), o emprego do aditivo supracitado (Tabela 9), antes do congelamento, somente pode ser aprovado quando comprovadamente existir o indispensável respaldo técnico, por parte de uma instituição de pesquisa e, naturalmente, com o aval da autoridade competente, ANVISA, do Ministério da Saúde.

**Tabela 10**  
**Uso de fosfato em pescado nos Estados Unidos**

<b>Produto</b>	<b>Aditivo</b>	<b>INS</b>	<b>Dose máxima no produto final</b>
Múltiplos usos	Pirofosfato ácido de sódio (21 CR 182.1087)	450 i	Substância GRAS* quando utilizada de acordo com as Boas Práticas de Fabricação
	Fosfato de sódio (21 CR 182.1778)	339 i	
	Tripolifosfato de sódio (21 CR 182.1810)	450 iii	
Seqüestranes	Fosfato dissódico (21 CR 182.6290)	339 ii	Substância GRAS* quando utilizada de acordo com as Boas Práticas de Fabricação
	Fosfato dipotássico (21 CR 182.6285)	340 ii	
	Hexametáfosfato de sódio (21 CR 182.6760)	452 i	
	Metafosfato de sódio (21 CR 182.16769)	452 i	
	Pirofosfato de sódio (21 CR 182.6787)	450 iii	
	Pirofosfato tetrassódico (21 CR 182.6789)	450 iii	
	Tripolifosfato de sódio (21 CR 182.6810)	451 i	

Fonte: US Code of Federal Regulations (2004)

Nota: GRAS (*Generally Recognized as Safe*) – “Geralmente reconhecida como segura”.

Segundo o FDA (USDA, 2004), não há proibição do uso de fosfatos em pescado nem limites de uso. Pode ser utilizada como uma substância multifuncional sem restrições para produtos alimentares específicos. O uso apropriado será regido (controlado) pelas Boas Práticas de Fabricação.

Já a Agência Canadense de Inspeção de Alimentos (CFIA, 2004a; 2004b) libera o uso de fosfato em diferentes espécies de pescado, com múltiplos usos, porém não excedendo a concentração de 0,1% a 0,5%.

**Tabela 11**  
**Uso de fosfato em pescado no Canadá**

<b>Produto (Motivo do uso)</b>	<b>Aditivo</b>	<b>INS</b>	<b>Limite máximo no produto final</b>
Glaciamento (Prevenção de quebras)	Fosfato de sódio monohidrogeno ou Fosfato de sódio dibásico	338	Boas Práticas de Fabricação
Mariscos, caranguejo e lagosta congelados (Controle de perdas no processamento e redução da perda de líquidos no descongelamento)	Pirofosfato de sódio, tetrabásico ou Pirofosfato tetrassódico	450 iii	0,5 % *
Filés de peixe e pasta (mince) de peixe congelados (Redução da perda de líquidos no descongelado)	Pirofosfato de sódio, tetrabásico o Pirofosfato tetrassódico	450 iii	0,5 % *
Camarão congelado (Controle de perdas no processamento)	Pirofosfato de sódio, tetrabásico o Pirofosfato tetrassódico	450 iii	0,5 % *
Produtos de surimi - Kamaboko (texturizador)	Pirofosfato de sódio, tetrabásico o Pirofosfato tetrassódico	450 iii	0,1 %
Mariscos enlatados (Emulsificação, geleificação, estabilização e agente espessante)	Tripolifosfato de sódio	451 i	0,5 % *
Mariscos, filés de peixe, pasta de peixe, lagosta congelados (Redução de perda de líquidos no descongelamento)	Tripolifosfato de sódio	451 i	0,5 % *
Camarão congelado (Controle de perdas no processamento e redução de perda de líquidos no descongelamento)	Tripolifosfato de sódio	451 i	0,5 % *
Caranguejo congelado (Controle de perdas no processamento)	Tripolifosfato de sódio	451 i	0,5 % *
Produtos de Surimi - Kamaboko (texturizador)	Tripolifosfato de sódio	451 i	0,1 %
Mariscos, filés de peixe, pasta de peixe, lagosta congelados (Redução da perda de líquidos no descongelamento)	Hexametáfosfato de sódio	452 i	0,5 % **
Camarão congelado (Redução da perda de líquidos no descongelamento)	Hexametáfosfato de sódio	452 i	0,5 % *
Produtos de Surimi – Kamaboko (texturizador)	Hexametáfosfato de sódio	452 i	0,1 %
Produtos enlatados (Agente seqüestrante)	Hexametáfosfato de sódio	452 i	0,1 %

## Continuação...

Produto (Motivo do uso)	Aditivo	INS	Limite máximo no produto final
Lagosta congelada (Agente seqüestrante)	Hexametáfosfato de sódio	452 i	0,5 % **
Marisco, caranguejo, lagosta e camarão congelados (Controle de perdas no processamento e redução da perda de líquidos no descongelamento)	Pirofosfato dissódico o pirofosfato ácido de sódio	450 i	0,5 % ***
Filés de peixe, pasta de peixe congelados (Redução da perda de líquidos no descongelamento)	Pirofosfato dissódico o pirofosfato ácido de sódio	450 i	0,5 % *
Produtos enlatados (Agente seqüestrante)	Pirofosfato dissódico o pirofosfato ácido de sódio	450 i	0,5 % *

Fonte: Canadian Food Inspection Agency (2004)

Notas: \* Uso individual ou em combinação com ácido pirofosfato de sódio e pirofosfato de sódio tetrabásico, não excedendo 0,5 %, calculado como fosfato de sódio dibásico.

\*\* 0,5 % do total de fosfato adicionado, calculado como fosfato de sódio dibásico.

\*\*\* Uso em combinação com tripolifosfato de sódio ou pirofosfato de sódio, não excedendo 0,5 %, calculado como fosfato de sódio dibásico.

O *Codex Alimentarius* (Tabela 12) é um pouco mais flexível e tolera um percentual maior de fosfato no produto final (1%). No entanto, a Comunidade Européia (Tabela 13) restringe-se em percentuais menores semelhantes às outras legislações.

Tabela 12

Uso de fosfato em pescado segundo o *Codex Alimentarius*

Produto	Aditivo	INS	Dose máxima no produto final
Filés de pescado congelados rapidamente (Codex Stan 190-1995)	Ortofosfato monossódico	339 i	1% (10 g/kg), expresso como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (só ou em combinação, com inclusão dos fosfatos naturais)
	Ortofosfato monopotássico	340 i	
	Difosfato tetrassódico	450 iii	
	Difosfato tetrapotássico	450 v	
	Trifosfato pentassódico	451 i	
	Trifosfato pentapotássico	451 ii	
	Polifosfato de sódio	452 i	
	Polifosfato de cálcio	452 iv	

## Continuação...

Produto (Motivo do uso)	Aditivo	INS	Limite máximo no produto final
Blocos de filés de pescado, carne de pescado picada, misturas de filés e de carne picada congelados rapidamente (Codex Stan 165-1989)	Ortofosfato monossódico	339 i	
	Ortofosfato monopotássico	340 i	
	Difosfato tetrassódico	450 iii	
	Difosfato tetrapotássico	450 v	
	Trifosfato pentassódico	451 i	
	Trifosfato pentapotássico	451 ii	
	Polifosfato de sódio	452 i	
	Polifosfato de cálcio	452 iv	
Barrinhas, porções e filés de pescado empanados e congelados rapidamente (Codex Stan 166-1989)	Ortofosfato monossódico	339 i	1% (10 g/kg), expresso como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (só ou em combinação, com inclusão dos fosfatos naturais)
	Ortofosfato monopotássico	340 i	
	Difosfato tetrassódico	450 iii	
	Difosfato tetrapotássico	450 v	
	Trifosfato pentassódico	451 i	
	Trifosfato pentapotássico	451 ii	
	Polifosfato de sódio	452 i	
	Polifosfato de cálcio	452 iv	
Camarões congelados rapidamente (Codex Stan 92-1981)	Difosfato tetrassódico	450 iii	
	Difosfato tetrapotássico	450 v	
	Trifosfato pentassódico	451 i	
	Trifosfato pentapotássico	451 ii	
Lagostas congeladas rapidamente (Codex Stan 95-1981)	Trifosfato pentassódico	451 i	
	Trifosfato pentapotássico	451 ii	
	Polifosfato de sódio	452 i	
	Polifosfato de cálcio	452 iv	

Fonte: Codex Alimentarius (2001)

Tabela 13

## Uso de fosfato em pescado na Comunidade Européia

Produto	Aditivo	INS	Dose máxima no produto final
Surimi (Directive N° 95/2/EC de 20 de fevereiro 1995)	Tripolifosfato de sódio	451 i	0,1% (1 g/kg)
	Tripolifosfato de potássio	451 ii	
Pasta de peixe e crutáceos (Directive N° 95/2/EC de 20 de fevereiro 1995)	Tripolifosfato de sódio	451 i	0,5% (5 g/kg)
	Tripolifosfato de potássio	451 ii	
Glazing (Directive N° 95/2/EC de 20 de fevereiro 1995)	Trifosfatopentassódico	451 i	0,4% (4 g/kg)
Filés de peixe, moluscos e crutáceos (frescos e congelados) (Directive N° 95/2/EC de 20 de fevereiro 1995)	Polifosfato cálcico	452 iv	0,5% (5 g/kg)
Crustáceos enlatados (Directive N° 95/2/EC de 20 de fevereiro 1995)	Polifosfato cálcico	452 iv	1 g/kg

Fonte: European Parliament and Council (1995)

### 3.7 Considerações finais referentes ao uso do fosfato

Os fosfatos são aditivos imprescindíveis para a manutenção das propriedades funcionais das proteínas miofibrilares do pescado, auxiliam na preservação da integridade do músculo, inibem a perda de líquido no estado fresco, enquanto que no descongelamento e na cocção são importantes para prevenir a perda econômica. Os fosfatos também aumentam a estabilidade térmica das proteínas do pescado, que é normalmente menor que a das outras proteínas animais.

Existem possibilidades de uso de fosfatos e misturas (*blends*) em diversas concentrações e tempos de tratamento. No entanto, um estudo mais aprofundado deverá ser feito a fim de demonstrar tais possibilidades, desde que o produto final ganhe em qualidade sensorial e não somente caracterize ganho de peso.

Finalizando, a aplicação de fosfatos em pescado mostra-se promissora, **desde que o mesmo seja aplicado criteriosamente**. O uso incorreto ou abusivo conduz a defeitos sensoriais e, inclusive, pode caracterizar fraudes econômicas.

## CAPÍTULO 4

### PROCESSO DE CONGELAMENTO DE PESCADO

#### 4.1 Considerações iniciais referentes ao congelamento de pescado

O pescado congelado é definido pelo R.I.I.S.P.O.A. – Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (1962), sob o artigo 439 e parágrafo 3º, da seguinte forma: “*Entende-se por congelado, o pescado tratado por processos adequados de congelação, em temperatura não superior a – 25°C*”. O artigo 440 estabelece que, depois de submetido à congelação, o pescado deve ser mantido em câmara frigorífica a –15°C; em parágrafo único diz que o pescado, uma vez descongelado, não pode ser novamente recolhido a câmaras frigoríficas. As normas não mencionam os produtos congelados processados, descabeçados e embalados. No artigo 441, faculta, a critério do DIPOA – Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal, a obrigatoriedade da evisceração para que possa ser apresentado ao consumo (OETTERER, 2002).

O *Codex Alimentarius* define, para várias espécies de pescado, o congelamento rápido como completo quando, após a estabilidade térmica, o produto tenha alcançado no centro térmico a temperatura de –18°C (JOHNSTON et al., 2004).

O congelamento pode ser considerado como o método mais satisfatório disponível para conservação por longo período e, se conduzido adequadamente, retém o *flavor*, a cor e o valor nutritivo do alimento. No caso do pescado, o problema

está na deterioração oxidativa, desidratação, enrijecimento e *drip loss* ou exsudação (perda de água excessiva no descongelamento). Para evitar problemas de enrijecimento da carne, é conveniente não se proceder ao congelamento durante o *rigor mortis* e sim no pré-rigor, ou até mesmo após o *rigor mortis* (FENNEMA, 1993; DELGADO e SUN, 2001; LI; SUN, 2002; HOSSAIN et al., 2004).

Há várias formas de se evitar os problemas mencionados, como o uso de embalagens que eliminem o oxigênio ou promovam uma barreira contra o oxigênio; evitar contaminação com catalisadores oxidativos como os metais; adicionar antioxidantes, complementar com irradiação e usar temperaturas muito baixas de estocagem congelada. A desidratação pode ser controlada pela embalagem ou pelo glaciamento, e o exsudado do descongelamento pode ser evitado pela aplicação de polifosfatos, antes da embalagem (FENNEMA, 1993; YABIKU, 1995).

Para o pescado, é difícil estabelecer um padrão para tempo de congelamento, porém, como regra geral, os peixes magros e de músculo branco mantêm-se mais tempo com a qualidade máxima na câmara por 2 anos a  $-30^{\circ}\text{C}$ . À temperatura da câmara de  $-29^{\circ}\text{C}$ , os peixes de músculo branco eviscerados se mantêm por 8 meses em qualidade excelente, os mesmos peixes, se defumados, podem ser estocados por 7 meses (IIF, 1990).

A estocagem congelada por muito tempo pode prejudicar, em parte, a qualidade nutricional do pescado, se houver oxidação dos ácidos graxos, pois um dos pontos relevantes do valor nutricional do pescado está na presença dos ácidos graxos  $\omega$ -3, como designados pelos consumidores americanos, que passaram a

consumir mais peixes na década de 80 devido aos benefícios que este composto apresenta em relação aos problemas coronários (DORE, 1989).

Geralmente os problemas que podem aparecer com relação à manutenção da qualidade nutricional dos peixes submetido ao congelamento, estão na estocagem e no descongelamento; é possível ocorrer perdas de piridoxina, niacina e ácido pantotênico, em estocagem a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Atualmente, o descongelamento moderno feito em microondas permite melhor retenção dos nutrientes, pois o descongelamento tradicional leva a perdas de vitaminas hidrossolúveis presentes no exsudado. Se houver oscilações na temperatura de estocagem, as enzimas agem na fração protéica e as proteínas solúveis são arrastadas com mais facilidade via *drip* (PIGOTT; TUCKER, 1990).

A embalagem de produtos congelados deve suportar o congelamento rápido e um descongelamento adequado, proteger contra danos mecânicos, impermeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água e desempenho compatível com as baixas temperaturas (KOLBE, 2000). O pescado congelado em blocos pode ser acondicionado em saco plástico e colocado em caixas de cartão impressas revestidas de parafina, embora existam vários produtos acondicionados em sacos plásticos com impressão externa.

As embalagens mais utilizadas no congelamento do pescado são as caixas de papelão que são confeccionadas no formato dos blocos congelados pelo congelador de placas. É possível montar o produto em formas, que recebem uma camada de água, para permitir a formação do glaciado (*glazing*) ou capa de gelo no

congelador. As embalagens de filmes de polietileno (permeáveis à água e de menor custo) e de poliestireno (material mais caro, porém mais resistente a baixas temperaturas) têm a vantagem de mostrar que foram congelados como IQF (*Individually Quick Frozen*), ou embalagens congeladas individualmente (DORE, 1989; IIF, 1990).

## **4.2 Estocagem sob congelamento**

Em geral, quando a temperatura interna do produto alcança  $-5^{\circ}\text{C}$  a maior parte da água do pescado está congelada. O produto congelado deve ser estocado a temperatura igual ou inferior a  $-18^{\circ}\text{C}$  para que o alimento mantenha sua qualidade (REGENSTEIN; REGENSTEIN, 1991).

### **4.2.1 Métodos de congelamento**

Segundo Huan, He e Ma (2003), o processo de congelamento está presente em várias áreas da engenharia, mas na tecnologia de produtos alimentares, principalmente o pescado, o processo de congelamento afeta não apenas a qualidade do produto congelado, mas, também, o desempenho do equipamento utilizado. Assim, a análise do tipo de processo de congelamento é muito importante durante o projeto industrial e, conseqüentemente, na produção do produto congelado.

O ciclo da qualidade na indústria de alimentos tem tomado outro rumo, da garantia da qualidade para gestão de qualidade, onde o processo de incremento de qualidade e maximização da aceitação do produto congelado pelo consumidor tem sido usado para otimizar as condições do processo de congelamento (tipo de congelamento, taxa de congelamento), níveis de aditivos e ingredientes utilizados ou condições de estocagem (DELGADO; SUN, 2001; GONÇALVES, 2003).

#### **4.2.1.1 Túnel de congelamento por ar parado (*Still air sharp freezing*)**

O produto é congelado diretamente ou colocado em bandejas acima das serpentinas de evaporação. Esse tipo de congelamento é lento, quando comparado com outros sistemas de congelamento, porém é realizado sob uma temperatura na faixa de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$  o que garante um produto congelado de qualidade (TANIKAWA; MOTOHIRO; AKIBA, 1985; MARTIN; FLICK, 1990; GARTHWAITE, 1992; OGAWA, 1999).

#### **4.2.1.2 Túnel de congelamento por ar forçado (*Air blast freezing*)**

Diferentes tipos de congeladores por ar forçado são amplamente utilizados na indústria do pescado devido a sua alta versatilidade. O ar frio circula a uma velocidade de 3 a 5 m/s. A temperatura de evaporação é de  $-45^{\circ}\text{C}$  e a temperatura média no túnel é de  $-35^{\circ}\text{C}$ , com uma umidade relativa do ar entre 60 e 70% (KOLBE, 2000; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004)

Uma velocidade de circulação de ar acima de 5 m/s não diminui significativamente o tempo de congelamento e, ainda, pode favorecer a dessecação e a perda de peso do produto, além de aumentar o gasto de energia (MARTIN; FLICK, 1990; GARTHWAITE, 1992; OGAWA, 1999; KOLBE, 2000).

Os congeladores mais utilizados são os com passagem de ar frio na faixa de  $-18^{\circ}\text{C}$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ , onde os peixes são acomodados em bandejas e percorrem lentamente um túnel de ar frio e o ar passa em contra corrente com o produto.

No congelamento de pescado, por exemplo, o *haddock*, que apresenta 83,6% de umidade, à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ , 86,7% dessa água está congelada; a  $-20^{\circ}\text{C}$ , 90,6%; a  $-30^{\circ}\text{C}$  92%; e a  $-40^{\circ}\text{C}$ , 92,2%. A estocagem a  $-18^{\circ}\text{C}$  mantém a qualidade do produto por 6 a 8 meses, se o pescado for gordo e/ou pré cozido; por 10 a 12 meses, para peixes magros e *in natura* (MARTIN; FLICK, 1990; OGAWA, 1999).

O congelamento por ar forçado congela 8 toneladas de peixes em 4 horas, só que, nesse caso, os peixes têm que estar acomodados em bandejas especiais, de alumínio ou aço inox, cujos lados são abertos. Além disso, os intervalos entre prateleiras devem ser suficientes para passagem de ar frio. A escolha do condensador é feita conforme as condições climáticas da região e o suprimento e custo de água.

O túnel de congelamento helicoidal (*Spiral air blast freezer*), um dos mais utilizados industrialmente, é desenvolvido para o congelamento IQF (*Individually Quick Frozen*), ou embalagens congeladas individualmente, considerando a

temperatura de congelamento de no mínimo  $-30^{\circ}\text{C}$ , podendo chegar até  $-45^{\circ}\text{C}$ , com capacidade que varia de 400 a 7.000 kg/hora. O produto permanece no interior do túnel num período de 10 minutos a duas horas, dependendo do seu tamanho (GARTHWAITE, 1992; KOLBE, 2000; PINHEIRO, 2001).

#### **4.2.1.3 Congelamento em placas (*Contact freezing*)**

As placas recebem diretamente o refrigerante e/ou salmoura já refrigerada a uma temperatura de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Os alimentos, principalmente filés, são colocados em geral embalados entre as placas e aplica-se uma pressão de contato da ordem de 0,1 a 0,2 kg/cm<sup>3</sup>. A velocidade de congelamento é de 1 a 1,5 cm de espessura do produto por hora (GARTHWAITE, 1992; OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999; KOLBE, 2000; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

#### **4.2.1.4 Congelamento por imersão em salmoura (*Brine immersion freezing*)**

São usadas soluções concentradas de NaCl, CaCl<sub>2</sub> ou propilenoglicol. (KOLBE, 2000; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004). As soluções são refrigeradas através de um sistema de compressão mecânica e os alimentos são imersos nessas soluções ou salmouras para congelar (Tabela 14).

Tabela 14

## Principais soluções utilizadas para congelamento por imersão

Soluções	Concentração (%)	Ponto de congelamento (°C)
NaCl	21,2	-19,4
CaCl <sub>2</sub>	30,3	-50,6
Propilenoglicol	45,0	-25,0

Fonte: Kolbe (2000); Bevilacqua; D'Almore; Polonara (2004)

No sistema de congelamento por imersão, a salmoura é circulada a uma velocidade de 0,04 a 0,09 m/s. Quando se utiliza uma salmoura de NaCl, a transmissão de calor é bem maior, e rapidamente a superfície do alimento é congelada; entretanto, pode ocorrer uma leve penetração do sal no alimento. No caso de CaCl<sub>2</sub>, congela-se o alimento embalado (TANIKAWA; MOTOHIRO; AKIBA, 1985; GARTHWAITE, 1992; OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999).

#### 4.2.1.5 Congelamento criogênico (*Cryogenic freezing*)

O congelamento rápido através da criogenia traz grandes benefícios ao produto congelado, prevenindo: o aparecimento de cristais de gelo, mantendo alta qualidade após o descongelamento; a oxidação lipídica, pois pode ser minimizada pela exclusão do oxigênio pelo congelamento; a perda de aroma; perda por desidratação (MARTIN; FLICK, 1990; GARTHWAITE, 1992; KOLBE, 2000; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

O congelamento faz-se através da aplicação de "sprays" de nitrogênio e/ou dióxido de carbono líquido nos alimentos. O N<sub>2</sub> líquido evapora a -193,56°C sob pressão atmosférica e retira 47,65 kcal/kg de calor latente do ambiente circundante,

enquanto que o CO<sub>2</sub> líquido evapora a  $-78,9^{\circ}\text{C}$  e retira 37,33 kcal/kg de calor latente do ambiente (REGENSTEIN; REGENSTEIN, 1991; OGAWA, 1999; KOLBE, 2000).

Este método não é aplicável em alimentos espessos, devido à possibilidade de rachaduras e deformações do produto, além de ser mais oneroso, tendo em vista a não recuperação do agente criogênico (N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>). No caso do N<sub>2</sub>, ocasionalmente, o produto poderá apresentar rachaduras na superfície (TANIKAWA; MOTOHIRO; AKIBA, 1985; GARTHWAITE, 1992).

Pinheiro (2001) sugere que, para um congelamento individual do tipo IQF, utilizem-se túneis de congelamento contínuo criogênico, usando N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> líquido. Tanto o congelamento total ou superficial (*crusting*) quanto o resfriamento através da criogenia reduzem significativamente as perdas por desidratação, mantendo as características sensoriais do produto fresco (TANIKAWA; MOTOHIRO; AKIBA, 1985; PINHEIRO, 2001).

Esses congeladores criogênicos propiciam as mais baixas temperaturas ao produto, chegando, no caso de pescado a  $-45^{\circ}\text{C}$  em 1 min.; no entanto, o congelamento consome 1 a 1,5 kg de nitrogênio por kg de produto. Apesar dos custos do nitrogênio líquido, este procedimento acaba sendo econômico para estocagem longa de produtos de menor volume. Embora o nitrogênio líquido permita o congelamento do alimento a  $-196^{\circ}\text{C}$ , essa temperatura nunca é praticada devido ao custo e aos danos que provoca no alimento (POTTER; HOTCHKISS, 1996).

Outro processo utilizado para congelamento de pescado, principalmente os produtos finos e achatados como os filés de peixe, é o produzido por um túnel que possui uma esteira contínua que aplica o *crusting* (congelamento das superfícies). O processo consiste no choque térmico, através de jatos de ar em alta velocidade, simultaneamente dirigidos à superfície do produto, criando um isolamento, congelando-o imediatamente (PINHEIRO, 2001).

#### **4.2.1.6 “Capsule packed freezing”**

Este tipo de congelamento refere-se a uma combinação do método criogênico com outros processos de congelamento, sendo realizado em quatro etapas distintas, as quais incluem: congelamento rápido, congelamento lento, congelamento rápido e congelamento lento. Com isso evita-se rachaduras na superfície do alimento que acontecem em virtude de a pressão interna provocar expansão de volume, destruição de tecidos musculares e aparecimento de microcristais de gelo na célula (TANIKAWA; MOTOHIRO; AKIBA, 1985; OGAWA, 1999).

#### **4.2.1.7 Congelamento Criomecânico**

Segundo Agnelli e Mascheroni (2001; 2002) e Bevilacqua, D’almore e Polonara (2004), o congelamento criomecânico consiste na associação de dois sistemas de congelamento: o criogênico (utilizando N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> líquido) combinado com o congelador mecânico. Nesse sistema, o congelamento criogênico promove o

congelamento rápido superficial com a conseqüente formação de uma fina crosta congelada (*crusting*), que é completada pelo congelamento convencional até que o centro do produto atinja a temperatura final requerida.

O uso desse sistema combinado de congelamento promove uma redução do tempo de congelamento e da perda de água durante o processamento. Essa redução pode causar um melhoramento na qualidade final do produto congelado, além de oferecer uma solução simples e econômica para aumentar a capacidade de congelamento do alimento (AGNELLI; MASCHERONI, 2001; 2002; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

No entanto, a mais importante aplicação desse processo está direcionada para produtos delicados, como o camarão, por exemplo. Uma outra consideração importante é que o alto custo causado pelo consumo do nitrogênio líquido é compensado pela obtenção de um produto com baixas perdas de peso e alta qualidade final (AGNELLI; MASCHERONI, 2001; 2002; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

#### **4.2.2 Cálculo da taxa de congelamento**

As empresas brasileiras que trabalham com produtos congelados de pescado marinho, colocam no mercado o produto geralmente congelado a  $-35^{\circ}\text{C}$ , submetido ao congelador de placas ou túnel de ar frio, muitas vezes em IQF (*Individually Quick Frozen*) ou embalagens congeladas individualmente e em embalagens de caixas de

papelão parafinado ou sacos plásticos. Predominam os camarões e os peixes como a merluza e a pescada, sendo que as lagostas, também de excelente qualidade, são destinadas à exportação (OETTERER, 2002).

Para cada tipo de pescado e tipo de sistema de congelamento utilizado, deve-se conhecer a taxa de congelamento desse produto. A taxa de congelamento do alimento pode ser calculada através da seguinte fórmula:

$$r = 1 - \Phi_F / \Phi$$

onde  $\Phi_F$  é o ponto de congelamento ( $^{\circ}\text{C}$ ) do alimento e  $\Phi$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) em que se encontra o alimento.

Segundo Johnston *et al.* (1994), algumas diretrizes e recomendações internacionais definem a taxa de congelamento em função da espessura do produto congelado, com o tipo de congelamento adotado, com o coeficiente de transferência térmica superficial e com a embalagem. Assim, em câmara de circulação de ar forçado, a taxa é de 1 mm/h; em congelador de túnel, de 3 a 15 mm/h; em congelador de placas, de 12 a 25 mm/h; em ar forçado contínuo, de 15 a 30 mm/h e em congelamento por gases liquefeitos, de 30 a 100 mm/h.

A faixa crítica para a obtenção de peixe congelado de boa qualidade situa-se entre  $-1$  e  $-5^{\circ}\text{C}$ ; essa faixa deve ser atravessada em um espaço de tempo de 30 a 60 min. A mudança do estado da água é primordial para a manutenção da qualidade; se a demora for maior do que 4 h na faixa crítica, o consumidor já pode detectar diferenças na textura. O congelamento rápido propicia o aparecimento de numerosos microcristais de gelo no interior das fibras musculares que se distribuem

uniformemente no citoplasma; no descongelamento haverá pequena perda por *drip* ou gotejamento e a estrutura e sabor serão superiores (GARTHWAITE, 1992).

O armazenamento congelado entre  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $-18^{\circ}\text{C}$  está, na maioria dos alimentos, acima do ponto eutético, enquanto que a  $-40^{\circ}\text{C}$  está abaixo da temperatura eutética e de transição vítrea dos alimentos. A essas temperaturas baixas, os microrganismos deixam de ter importância, porém as mudanças físicas e químicas podem alterar a cor, o aroma e a textura dos alimentos. O maior problema, porém, está ligado às oscilações de temperatura que levam à recristalização, mudando o tipo e tamanho dos cristais e, conseqüentemente, prejudicando a qualidade da carne (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

#### **4.3 Manutenção da qualidade do pescado congelado**

Para a manutenção da qualidade do pescado por um maior tempo, é adequada a prática de um congelamento rápido do produto, associada a temperaturas de estocagem mais baixas possíveis, evitando-se as oscilações de temperatura, dessecação e oxidação do produto congelado durante a estocagem sob congelamento (MARTIN; FLICK, 1990; OGAWA, 1999; KOLBE, 2000).

Quando um mesmo produto congelado é armazenado sob diferentes temperaturas de estocagem, o tempo necessário para baixar a qualidade do produto é maior quando estocado em temperaturas mais baixas. Este fato demonstra uma forte relação entre o tempo e a tolerância à temperatura sobre a qualidade final do

produto congelado. Essa relação serve como base da concepção de TTT (*time, temperature, tolerance*) (OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999).

Segundo Ogawa (1999), na cadeia de frio, os alimentos são submetidos a baixas temperaturas desde o produtor até o consumidor. Conhecendo-se a concepção de TTT, pode-se determinar a influência da temperatura de um alimento na manutenção de sua qualidade. Entretanto, na prática, é preciso verificar a relação entre temperatura e taxa de redução de qualidade para cada alimento submetido a uma cadeia de frio. A vida útil (*shelf life*) do produto está intrinsecamente relacionada ao uso de uma matéria-prima de boa qualidade e que sejam adotados processamentos e embalagens adequadas. Esses fatores são denominados fatores PPP (*product, processing, packaging*) (OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999).

#### **4.4 Tratamento do pescado após o congelamento**

Quando os alimentos são congelados e/ou estocados sob temperatura de congelamento sem alguma proteção (embalagem, por exemplo), pode acontecer perda de peso devido à sublimação do gelo superficial. Esse processo produz uma camada superficial desidratada que altera a aparência, cor, textura e sabor do produto, mais ainda, na indústria, essa perda de peso torna-se um importante fator de qualidade e de economia (CAMPAÑONE; SALVADORI; MASCHERONI, 2001).

Assim, o processo de glaciamento (*glazing*) torna-se importante como agente protetor, que consiste no tratamento do produto congelado, mediante imersão numa

solução resfriada, de modo a protegê-lo com uma camada superficial de gelo. O grande benefício da aplicação do glaciamento é a melhoria no manuseio dos produtos congelados, tornando-os mais resistentes às quebras, proporcionando sensível economia (PERSSON, 1982; GARTHWAITE, 1992; OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999; GONÇALVES, 2003).

A operação de glaciamento faz-se, por exemplo, através da imersão do pescado congelado com uma temperatura abaixo de  $-18^{\circ}\text{C}$  em água, com ou sem aditivos, a  $1-3^{\circ}\text{C}$  durante 5-10 segundos. Para aumentar a espessura da camada de gelo, repete-se a operação após um intervalo de 2-3 minutos (PERSSON, 1982; GARTHWAITE, 1992; GONÇALVES, 2003).

Entretanto, a camada de gelo formada desaparece com o decorrer do tempo através do processo de sublimação (sólido  $\rightarrow$  vapor). Assim, quando o período de estocagem é longo faz-se necessário um novo glaciamento. A utilização de embalagens de filme de polietileno ou cloridrato de polivinilideno são mais eficientes e facilitam a operação do produto (OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999).

Uma vez que se utilize somente água resfriada, a camada de gelo não se torna uniforme, nem adere bem ao produto, que representa rachaduras durante a estocagem, perdendo assim umidade por sublimação. Nesse caso, o produto tem que ser submetido também a um novo glaciamento (OGAWA, 1999).

A fim de sanar esses inconvenientes, recomenda-se adicionar à água os seguintes compostos: alginato de sódio; CMC (carboxi-metil-celulose); MC (metil

celulose); PA-Na (poliacrilato de sódio); CMC-Na (carboxi-metil-celulose sódica); HPC (hidroxipropilcelulose). No caso do HPC, quando ocorre a sublimação do gelo, forma-se um filme na superfície do produto, a exemplo do que ocorre com as colas após a evaporação de sua umidade. No caso dos demais compostos em consideração, após a sublimação, forma-se uma camada residual sobre o produto, o que faz necessário novo glaciamento, após um certo tempo. Todavia, desde que tais compostos sejam utilizados na forma de solução aquosa, o grau de aderência é maior do que quando se emprega somente água pura. Dependendo do produto, esse tipo de processo é acompanhado do uso de antioxidantes (ácido ascórbico e seus isômeros, BHA e BHT) (OGAWA, 1999).

#### **4.5 Principais alterações do pescado congelado**

O congelamento é um método conveniente de conservação de alimentos, particularmente utilizado em pescado. No entanto, podem ocorrer alterações estruturais, químicas e físicas indesejáveis, levando à perda da qualidade, principalmente a qualidade sensorial (perda de cor, odor e textura) (DELGADO; SUN, 2001; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

##### **4.5.1 Destruição das fibras musculares**

A membrana que envolve a fibra muscular de produtos de origem animal é fina e elástica. Essa membrana é alterada pelo congelamento. Entretanto, o

aumento do período de estocagem e oscilação de temperatura, resulta no crescimento do tamanho de cristais de gelo formados, perdendo a elasticidade muscular que, alterada pelo congelamento, ocasiona a destruição parcial da fibra muscular, sendo este um fator que contribui para a redução da qualidade da carne (GARTHWAITE, 1992; CHEN; PAN, 1997; OGAWA, 1999).

#### **4.5.2 Formação de cristais de gelo**

O congelamento de produtos pesqueiros é uma das mais importantes práticas para manter o frescor do produto. No entanto, a formação de cristais de gelo durante o congelamento e estocagem pode ocasionar o abaixamento da qualidade (NGAPO et al, 1999a; SIKORSKI, 1999; CHEVALIER; LE BAIL; GHOUL, 2000a; 2000b; CHEVALIER et al., 2001; DELGADO; SUN, 2001; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

Em condições normais de congelamento, os cristais de gelo formados causam deformações na membrana celular. A desidratação e atrofia do tecido muscular é comum, e, no descongelamento, muito desse líquido celular é perdido, resultando numa textura e sabor indesejável quando comparados com a matéria-prima *in natura* (ANONYMOUS, 1998; CHEVALIER; LE BAIL; GHOUL, 2000a; 200b).

Em geral, quando o pescado é submetido ao congelamento rápido, formam-se micro cristais de gelo de forma circular intracelulares. Quando a velocidade de

congelamento torna-se lenta, o número de cristais de gelo formado é menor, mas o tamanho dos cristais é maior. Se a velocidade de congelamento é reduzida, o congelamento torna-se ainda mais lento, formando cristais cada vez maiores extracelulares, causando maiores danos aos tecidos (GRUJIC et al., 1993; CHEN; PAN, 1997; NGAPO et al., 1999b; OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999; MOLINA-GARCÍA et al., 2004).

Segundo Grujic et al. (1993), em produtos cárneos sob congelamento em temperaturas entre  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$ , os cristais de gelo são formados entre das células musculares, enquanto que sob congelamento abaixo do ponto eutético ( $\leq -70^{\circ}\text{C}$ ) implica na formação de grande número de pequenos cristais de gelo dentro das células. O local de formação de cristais de gelo é influenciado pela quantidade de músculo no pescado. Geralmente no músculo antes e durante o *rigor mortis*, formam-se cristais de gelo intracelulares. Após a flacidez, formam-se mais cristais extracelulares e, no caso do congelamento lento, ocorrem com maior intensidade os cristais de gelo extracelulares.

Durante a estocagem, se houver oscilação de temperatura, a quantidade dos cristais de gelo formado é reduzida, porém estes assumem maiores proporções em tamanho o que compromete a qualidade do pescado durante a estocagem, já que propiciam a destruição de tecidos e, conseqüentemente, a formação de grande quantidade de *drip loss* no descongelamento (NGAPO et al., 1999a; 1999b; OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1999; CHEVALIER; LE BAIL; GHOUL, 2000a; 2000b; CHEVALIER et al., 2001).

#### **4.5.3 Perda de líquido por exsudação (*drip loss*) no descongelamento**

O congelamento de produtos cárneos tem sido amplamente estudado, principalmente no aspecto da quantidade de exsudado perdido durante o descongelamento. Essa perda de fluido geralmente reduz a qualidade e o peso do produto, fatores esses que contribuem com o valor monetário e sensorial do produto final (NGAPO et al., 1999a; 1999b; CHEVALIER et al., 2001; BEVILACQUA; D'ALMORE; POLONARA, 2004).

O volume do exsudado produzido durante o descongelamento tem sido extensivamente relacionado com o tempo de congelamento, que incide com o tamanho e localização dos cristais de gelo formados durante o processo de congelamento (NGAPO et al., 1999a; 1999b; AGNELLI; MASCHERONI, 2002).

Os efeitos da taxa de congelamento, do tipo e tempo de congelamento, tem sido estudados para minimizar os efeitos do congelamento no desenvolvimento de cristais de gelo. Essa é uma etapa importante inicial para o entendimento dos efeitos do congelamento e descongelamento na perda de água por exsudação – *drip loss* (NGAPO et al., 1999a).

#### **4.5.4 Desidratação do pescado**

O peixe inteiro ou em filé, quando congelado e estocado, pode apresentar problemas de desidratação quando a superfície do produto congelado está exposta

ao ar circulante ocasionando uma aparência esponjosa. O pescado de carne branca, como o linguado, pargo, cação, caranguejo e siri, são os mais susceptíveis ao problema (TANIKAWA; MOTOHIRO; AKIBA, 1985; DELGADO; SUN, 2001; GARTHWAITE, 1992; OGAWA, 1999).

Essa carne esponjosa aparece em função da perda de umidade por sublimação, deixando esses “poros vazios” no lugar onde estava alocada a umidade. Isso pode ser devido a problemas na embalagem ou flutuações de temperatura no armazenamento, pois qualquer alteração de temperatura pode levar a perda de umidade, conforme mostra a Tabela 15 (SIKORSKI; KOTAKOWSKA, 1990; REGENSTEIN; REGENSTEIN, 1991; GARTHWAITE, 1992).

**Tabela 15**

**Capacidade carreadora de umidade pelo ar em diferentes temperaturas de armazenamento**

Temperatura do ar (°C)	Capacidade carreadora da umidade (kg/kg x 10 <sup>4</sup> )
-20	6,373
-25	3,905
-30	2,346
-40	1,379

Fonte: Regenstein; Regenstein (1991)

#### **4.5.5 Desnaturação das proteínas**

A desnaturação das proteínas é uma das principais alterações químicas que ocorre durante a estocagem do produto congelado. Segundo Schubring *et al.* (2003), as proteínas do pescado são as mais sensíveis a mudanças durante o congelamento, armazenamento e descongelamento do que as outras proteínas

cárneas. Quando ocorre desnaturação, as proteínas reduzem sua solubilidade em solução salina, como também a atividade enzimática, dentre outras conseqüências. As causas e os mecanismos da desnaturação ocasionada pelo congelamento são devido à alterações da capacidade de hidratação da proteína ou desequilíbrio da camada de hidratação (KOTODZIEJSKA; SIKORSKI, 1980; OGAWA, 1999; SIKORSKI, 1990).

## **CAPÍTULO 5**

### **METODOLOGIA E DESCRIÇÃO DO ESTUDO APLICADO**

#### **5.1 Considerações iniciais**

Em processos industriais de desenvolvimento e de pesquisa, é muito comum a existência de vários fatores ou variáveis que afetam a qualidade global do produto final. A tarefa de otimização pode ser prolongada e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. Nesta tese, é utilizada a metodologia de Planejamento Experimental, a qual vem sendo considerada como uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvida.

Esta metodologia exige que o profissional invista tempo na compreensão do processo, definindo as variáveis relevantes a serem estudadas (tipo de solução, concentração da solução, tempo de imersão, tipo de congelamento, tempo de congelamento), e as respostas desejadas (perda de peso, perda do exsudado, valor protéico, percentual de fosfato residual, rendimentos, atributos sensoriais).

Assim, é possível otimizar as condições de processo, maximizando qualidade, produtividade e minimizando custos. A metodologia de projeto de experimentos permite a obtenção de um produto com as especificações desejadas, obtendo resultados com altos índices de confiabilidade.

De acordo com o exposto, um planejamento adequado do sistema de congelamento e aplicação criteriosa de fosfato antes do congelamento pode evitar perdas na produção e, conseqüentemente, contribuir para o plano econômico da empresa. Assim, procurou-se, de forma pontual, verificar todos os parâmetros dos processos (e as variáveis de resposta) e priorizar neste trabalho os mais importantes.

## **5.2 Planejamento Experimental**

De acordo com Neto, Scarminio e Bruns (2001), o número de ensaios necessários para se fazer um planejamento fatorial  $2^k$  completo aumenta rapidamente com  $k$ , o número de fatores investigados. Nesse caso, a informação desejada muitas vezes pode ser obtida a partir de um número de ensaios bem menor, correspondente a uma fração do número de ensaios do planejamento completo. Porém, em muitas situações não é conhecida, a priori, a relação completa de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta. Para não correr risco de excluir fatores que podem vir a ser importantes, deve-se estudar, então, o maior número possível de variáveis. Isso pode ser feito sem aumentar o número de ensaios, usando planejamentos fracionados ao invés de fatoriais completos.

De acordo com Dal Molin, Kulakowski e Ribeiro (2005), no momento em que se faz uso de métodos estatísticos para avaliação de experimentos, ressalta-se a importância de um planejamento prévio para que se obtenha, a um custo mínimo, a maior quantidade de informações sobre as características dos fatores considerados.

Quando, por exemplo, não é determinado previamente o tamanho ótimo de uma amostra, pode-se utilizar um número elevado de repetições para tirar as mesmas conclusões que poderiam ser obtidas a partir de uma amostra de menor tamanho. Por outro lado, um número insuficiente de amostras pode gerar incertezas que impossibilitem qualquer conclusão referente aos fatores estudados. Além disso, ensaios não sistematizados, quando muitos fatores estão envolvidos, dificultam ou mesmo impedem qualquer análise estatística posterior.

Em um experimento bem projetado é necessário, portanto: (a) definir claramente os objetivos do problema; (b) indicar quais são as variáveis primordiais, dependentes e independentes; (c) indicar quais são as variáveis secundárias que não são de interesse para as conclusões, mas que estão presentes e devem ser consideradas (máquinas, pessoas, tempo); (d) examinar as variáveis que geralmente não podem ser controladas (umidade, temperatura ambiental), mas cujos efeitos devem ser minimizados usando um procedimento adequado de aleatorização da ordem dos ensaios; (e) definir as restrições experimentais; (f) determinar o tamanho ótimo da amostra; (g) estabelecer o modelo matemático-estatístico; e (h) indicar o tipo de análise a ser usado (NANNI; RIBEIRO, 1987).

Segundo Montgomery (2001) e Dal Molin, Kulakowski e Ribeiro (2005), em um determinado momento é necessário limitar as variáveis, ou por questões econômicas, ou por questões de tempo e trabalho envolvido. O fracionamento de projetos experimentais surge como uma alternativa em que essas dificuldades impedem de rodar o experimento completo, e assim apenas uma fração das combinações é ensaiada. Se o experimento é planejado estatisticamente,

praticamente a mesma informação pode ser obtida rodando-se apenas uma fração do experimento completo.

Para atender aos objetivos da pesquisa, empregou-se um projeto experimental mais complexo, que envolve fatores com mais de dois níveis, e que foi adaptado à realidade dos dados experimentais. Com relação às variáveis controláveis, fez-se inicialmente um levantamento de dados nas empresas de pescado para saber os níveis usuais de cada variável, caracterizando a faixa de variação que seria interessante investigar. Feito esse levantamento, foram definidos os níveis de cada variável, conforme listado abaixo:

- Tipo de solução
  - Água (codificação: -1,5)
  - % TPF (codificação: 1,15)
  - % Blend (codificação: 1,5)
- Concentração das soluções
  - % TPF e % BLEND
  - 0% (codificação: -1,5)
  - 1% (codificação: -0,9)
  - 3% (codificação: 0,3)
  - 5% (codificação: 1,5)
- Tempo imersão (antes congelamento)
  - 0 (codificação: -1,5) - controle
  - 90 minutos (codificação: 0,75)
  - 60 minutos (codificação: 0)
  - 120 minutos (codificação: 1,5)
- Tipo de congelamento
  - N<sub>2</sub> líquido (codificação: -1)
  - Girofreezer (codificação: 1)
- Tempo de congelamento
  - N<sub>2</sub>: -192°C
    - 1 minuto (codificação: -1)
    - 2,5 minutos (codificação: 0)
    - 4 minutos (codificação: -1)
  - Giro: -35°C
    - 10 minutos (codificação: -1)
    - 12,5 minutos (codificação: 0)
    - 15 minutos (codificação: 1)

Para cada um dos fatores listados, as respostas desejadas são o percentual de umidade final, o rendimento do processo e o percentual de fosfato (o qual, idealmente, deve permanecer dentro dos limites vigentes na legislação).

Considerando os níveis de cada variável controlável, para a obtenção das variáveis resposta, empregou-se um projeto fatorial fracionado composto de 52 ensaios, sendo que, para a obtenção de dados estatísticos, cada ensaio foi realizado em triplicata. As combinações dos níveis dos fatores ensaiados, que descrevem o projeto experimental fracionado, bem como as repetições estão representadas na Tabela 16.

Tabela 16

## Planejamento experimental

Planejamento experimental						Planej. Exp. (codificado)				
Num	Tipo	Percentual fosfato	Tempo imersão	Tipo Cong.	Tempo cong.	Tipo	Perf	Time	Cong	Tcon
1	Água	0	0	N2	1	-1,5	-1,5	-1,5	-1	-1
1	Água	0	0	N2	1	-1,5	-1,5	-1,5	-1	-1
1	Água	0	0	N2	1	-1,5	-1,5	-1,5	-1	-1
2	Água	0	0	N2	1	-1,5	-1,5	-1,5	-1	-1
2	Água	0	0	N2	1	-1,5	-1,5	-1,5	-1	-1
2	Água	0	0	N2	1	-1,5	-1,5	-1,5	-1	-1
3	Água	0	0	N2	4	-1,5	-1,5	-1,5	-1	1
3	Água	0	0	N2	4	-1,5	-1,5	-1,5	-1	1
3	Água	0	0	N2	4	-1,5	-1,5	-1,5	-1	1
4	Água	0	0	N2	4	-1,5	-1,5	-1,5	-1	1
4	Água	0	0	N2	4	-1,5	-1,5	-1,5	-1	1
4	Água	0	0	N2	4	-1,5	-1,5	-1,5	-1	1
5	Água	0	60	N2	1	-1,5	-1,5	0	-1	-1
5	Água	0	60	N2	1	-1,5	-1,5	0	-1	-1
5	Água	0	60	N2	1	-1,5	-1,5	0	-1	-1
6	Água	0	60	N2	4	-1,5	-1,5	0	-1	1
6	Água	0	60	N2	4	-1,5	-1,5	0	-1	1
6	Água	0	60	N2	4	-1,5	-1,5	0	-1	1
7	Água	0	120	N2	1	-1,5	-1,5	1,5	-1	-1
7	Água	0	120	N2	1	-1,5	-1,5	1,5	-1	-1
7	Água	0	120	N2	1	-1,5	-1,5	1,5	-1	-1
8	Água	0	120	N2	4	-1,5	-1,5	1,5	-1	1
8	Água	0	120	N2	4	-1,5	-1,5	1,5	-1	1
8	Água	0	120	N2	4	-1,5	-1,5	1,5	-1	1
9	TPF	1	60	N2	1	1,15	-0,9	0	-1	-1
9	TPF	1	60	N2	1	1,15	-0,9	0	-1	-1
9	TPF	1	60	N2	1	1,15	-0,9	0	-1	-1
10	TPF	1	60	N2	4	1,15	-0,9	0	-1	1
10	TPF	1	60	N2	4	1,15	-0,9	0	-1	1
10	TPF	1	60	N2	4	1,15	-0,9	0	-1	1
11	TPF	1	120	N2	1	1,15	-0,9	1,5	-1	-1
11	TPF	1	120	N2	1	1,15	-0,9	1,5	-1	-1
11	TPF	1	120	N2	1	1,15	-0,9	1,5	-1	-1
12	TPF	1	120	N2	4	1,15	-0,9	1,5	-1	1

continuação...

Planejamento experimental						Planej. Exp. (codificado)				
Num	Tipo	Percentual fosfato	Tempo imersão	Tipo Cong.	Tempo cong.	Tipo	Perf	Time	Cong	Tcon
12	TPF	1	120	N2	4	1,15	-0,9	1,5	-1	1
12	TPF	1	120	N2	4	1,15	-0,9	1,5	-1	1
13	TPF	3	90	N2	2,5	1,15	0,3	0,75	-1	0
13	TPF	3	90	N2	2,5	1,15	0,3	0,75	-1	0
13	TPF	3	90	N2	2,5	1,15	0,3	0,75	-1	0
14	TPF	5	60	N2	1	1,15	1,5	0	-1	-1
14	TPF	5	60	N2	1	1,15	1,5	0	-1	-1
14	TPF	5	60	N2	1	1,15	1,5	0	-1	-1
15	TPF	5	60	N2	4	1,15	1,5	0	-1	1
15	TPF	5	60	N2	4	1,15	1,5	0	-1	1
15	TPF	5	60	N2	4	1,15	1,5	0	-1	1
16	TPF	5	120	N2	1	1,15	1,5	1,5	-1	-1
16	TPF	5	120	N2	1	1,15	1,5	1,5	-1	-1
16	TPF	5	120	N2	1	1,15	1,5	1,5	-1	-1
17	TPF	5	120	N2	4	1,15	1,5	1,5	-1	1
17	TPF	5	120	N2	4	1,15	1,5	1,5	-1	1
17	TPF	5	120	N2	4	1,15	1,5	1,5	-1	1
18	Blend	1	60	N2	1	1,5	-0,9	0	-1	-1
18	Blend	1	60	N2	1	1,5	-0,9	0	-1	-1
18	Blend	1	60	N2	1	1,5	-0,9	0	-1	-1
18	Blend	1	60	N2	1	1,5	-0,9	0	-1	-1
19	Blend	1	60	N2	4	1,5	-0,9	0	-1	1
19	Blend	1	60	N2	4	1,5	-0,9	0	-1	1
19	Blend	1	60	N2	4	1,5	-0,9	0	-1	1
20	Blend	1	120	N2	1	1,5	-0,9	1,5	-1	-1
20	Blend	1	120	N2	1	1,5	-0,9	1,5	-1	-1
20	Blend	1	120	N2	1	1,5	-0,9	1,5	-1	-1
21	Blend	1	120	N2	4	1,5	-0,9	1,5	-1	1
21	Blend	1	120	N2	4	1,5	-0,9	1,5	-1	1
21	Blend	1	120	N2	4	1,5	-0,9	1,5	-1	1
22	Blend	3	90	N2	2,5	1,5	0,3	0,75	-1	0
22	Blend	3	90	N2	2,5	1,5	0,3	0,75	-1	0
22	Blend	3	90	N2	2,5	1,5	0,3	0,75	-1	0
23	Blend	5	60	N2	1	1,5	1,5	0	-1	-1
23	Blend	5	60	N2	1	1,5	1,5	0	-1	-1
23	Blend	5	60	N2	1	1,5	1,5	0	-1	-1
24	Blend	5	60	N2	4	1,5	1,5	0	-1	1
24	Blend	5	60	N2	4	1,5	1,5	0	-1	1
24	Blend	5	60	N2	4	1,5	1,5	0	-1	1
25	Blend	5	120	N2	1	1,5	1,5	1,5	-1	-1
25	Blend	5	120	N2	1	1,5	1,5	1,5	-1	-1
25	Blend	5	120	N2	1	1,5	1,5	1,5	-1	-1
26	Blend	5	120	N2	4	1,5	1,5	1,5	-1	1
26	Blend	5	120	N2	4	1,5	1,5	1,5	-1	1
26	Blend	5	120	N2	4	1,5	1,5	1,5	-1	1
27	Água	0	0	Giro	10	-1,5	-1,5	-1,5	1	-1
27	Água	0	0	Giro	10	-1,5	-1,5	-1,5	1	-1
27	Água	0	0	Giro	10	-1,5	-1,5	-1,5	1	-1
28	Água	0	0	Giro	10	-1,5	-1,5	-1,5	1	-1
28	Água	0	0	Giro	10	-1,5	-1,5	-1,5	1	-1

continuação...

Planejamento experimental						Planej. Exp. (codificado)				
Num	Tipo	Percentual fosfato	Tempo imersão	Tipo Cong.	Tempo cong.	Tipo	Perf	Time	Cong	Tcon
28	Água	0	0	Giro	10	-1,5	-1,5	-1,5	1	-1
29	Água	0	0	Giro	15	-1,5	-1,5	-1,5	1	1
29	Água	0	0	Giro	15	-1,5	-1,5	-1,5	1	1
29	Água	0	0	Giro	15	-1,5	-1,5	-1,5	1	1
30	Água	0	0	Giro	15	-1,5	-1,5	-1,5	1	1
30	Água	0	0	Giro	15	-1,5	-1,5	-1,5	1	1
30	Água	0	0	Giro	15	-1,5	-1,5	-1,5	1	1
31	Água	0	60	Giro	10	-1,5	-1,5	0	1	-1
31	Água	0	60	Giro	10	-1,5	-1,5	0	1	-1
31	Água	0	60	Giro	10	-1,5	-1,5	0	1	-1
32	Água	0	60	Giro	15	-1,5	-1,5	0	1	1
32	Água	0	60	Giro	15	-1,5	-1,5	0	1	1
32	Água	0	60	Giro	15	-1,5	-1,5	0	1	1
33	Água	0	120	Giro	10	-1,5	-1,5	1,5	1	-1
33	Água	0	120	Giro	10	-1,5	-1,5	1,5	1	-1
33	Água	0	120	Giro	10	-1,5	-1,5	1,5	1	-1
34	Água	0	120	Giro	15	-1,5	-1,5	1,5	1	1
34	Água	0	120	Giro	15	-1,5	-1,5	1,5	1	1
34	Água	0	120	Giro	15	-1,5	-1,5	1,5	1	1
35	TPF	1	60	Giro	10	1,15	-0,9	0	1	-1
35	TPF	1	60	Giro	10	1,15	-0,9	0	1	-1
35	TPF	1	60	Giro	10	1,15	-0,9	0	1	-1
36	TPF	1	60	Giro	15	1,15	-0,9	0	1	1
36	TPF	1	60	Giro	15	1,15	-0,9	0	1	1
36	TPF	1	60	Giro	15	1,15	-0,9	0	1	1
37	TPF	1	120	Giro	10	1,15	-0,9	1,5	1	-1
37	TPF	1	120	Giro	10	1,15	-0,9	1,5	1	-1
37	TPF	1	120	Giro	10	1,15	-0,9	1,5	1	-1
38	TPF	1	120	Giro	15	1,15	-0,9	1,5	1	1
38	TPF	1	120	Giro	15	1,15	-0,9	1,5	1	1
38	TPF	1	120	Giro	15	1,15	-0,9	1,5	1	1
39	TPF	3	90	Giro	12,5	1,15	0,3	0,75	1	0
39	TPF	3	90	Giro	12,5	1,15	0,3	0,75	1	0
39	TPF	3	90	Giro	12,5	1,15	0,3	0,75	1	0
40	TPF	5	60	Giro	10	1,15	1,5	0	1	-1
40	TPF	5	60	Giro	10	1,15	1,5	0	1	-1
40	TPF	5	60	Giro	10	1,15	1,5	0	1	-1
41	TPF	5	60	Giro	15	1,15	1,5	0	1	1
41	TPF	5	60	Giro	15	1,15	1,5	0	1	1
41	TPF	5	60	Giro	15	1,15	1,5	0	1	1
42	TPF	5	120	Giro	10	1,15	1,5	1,5	1	-1
42	TPF	5	120	Giro	10	1,15	1,5	1,5	1	-1
42	TPF	5	120	Giro	10	1,15	1,5	1,5	1	-1
43	TPF	5	120	Giro	15	1,15	1,5	1,5	1	1
43	TPF	5	120	Giro	15	1,15	1,5	1,5	1	1
43	TPF	5	120	Giro	15	1,15	1,5	1,5	1	1
44	Blend	1	60	Giro	10	1,5	-0,9	0	1	-1
44	Blend	1	60	Giro	10	1,5	-0,9	0	1	-1
44	Blend	1	60	Giro	10	1,5	-0,9	0	1	-1
45	Blend	1	60	Giro	15	1,5	-0,9	0	1	1

continuação...

Planejamento experimental						Planej. Exp. (codificado)				
Num	Tipo	Percentual fosfato	Tempo imersão	Tipo Cong.	Tempo cong.	Tipo	Perf	Time	Cong	Tcon
45	Blend	1	60	Giro	15	1,5	-0,9	0	1	1
45	Blend	1	60	Giro	15	1,5	-0,9	0	1	1
46	Blend	1	120	Giro	10	1,5	-0,9	1,5	1	-1
46	Blend	1	120	Giro	10	1,5	-0,9	1,5	1	-1
46	Blend	1	120	Giro	10	1,5	-0,9	1,5	1	-1
47	Blend	1	120	Giro	15	1,5	-0,9	1,5	1	1
47	Blend	1	120	Giro	15	1,5	-0,9	1,5	1	1
47	Blend	1	120	Giro	15	1,5	-0,9	1,5	1	1
48	Blend	3	90	Giro	12,5	1,5	0,3	0,75	1	0
48	Blend	3	90	Giro	12,5	1,5	0,3	0,75	1	0
48	Blend	3	90	Giro	12,5	1,5	0,3	0,75	1	0
49	Blend	5	60	Giro	10	1,5	1,5	0	1	-1
49	Blend	5	60	Giro	10	1,5	1,5	0	1	-1
49	Blend	5	60	Giro	10	1,5	1,5	0	1	-1
50	Blend	5	60	Giro	15	1,5	1,5	0	1	1
50	Blend	5	60	Giro	15	1,5	1,5	0	1	1
50	Blend	5	60	Giro	15	1,5	1,5	0	1	1
51	Blend	5	120	Giro	10	1,5	1,5	1,5	1	-1
51	Blend	5	120	Giro	10	1,5	1,5	1,5	1	-1
51	Blend	5	120	Giro	10	1,5	1,5	1,5	1	-1
52	Blend	5	120	Giro	15	1,5	1,5	1,5	1	1
52	Blend	5	120	Giro	15	1,5	1,5	1,5	1	1
52	Blend	5	120	Giro	15	1,5	1,5	1,5	1	1

Fonte: elaborado pelo autor

#### 4.2.1 Planejamento experimental (aleatorizado)

Para assegurar a independência estatística dos dados coletados, a ordem de realização dos ensaios foi aleatorizada, de acordo com a tabela 17.

Tabela 17. Planejamento experimental aleatorizado

N	Tipo Fosfato	% Fosfato	Tempo Imersão	Tipo Congelamento	Tempo Congelamento
39	Blend	5,00	120	N2	1,0
34	Blend	1,00	60	N2	4,0
47	Blend	5,00	120	Giro	10,0
5	Água	0,00	60	N2	1,0
48	Blend	5,00	120	Giro	15,0
1	Água	0,00	0	N2	1,0
13	Água	0,00	60	Giro	10,0
44	Blend	1,00	120	Giro	15,0
26	TPF	1,00	60	Giro	15,0
4	Água	0,00	0	N2	4,0

continuação...

<b>N</b>	<b>Tipo Fosfato</b>	<b>% Fosfato</b>	<b>Tempo Imersão</b>	<b>Tipo Congelamento</b>	<b>Tempo Congelamento</b>
21	TPF	5,00	60	N2	1,0
19	TPF	1,00	120	N2	1,0
40	Blend	5,00	120	N2	4,0
15	Água	0,00	120	Giro	10,0
35	Blend	1,00	120	N2	1,0
49	Blend	3	90	Giro	12,5
25	TPF	1,00	60	Giro	10,0
22	TPF	5,00	60	N2	4,0
33	Blend	1,00	60	N2	1,0
10	Água	0,00	0	Giro	10,0
23	TPF	5,00	120	N2	1,0
41	Blend	1,00	60	Giro	10,0
36	Blend	1,00	120	N2	4,0
50	Blend	3	90	N2	2,5
42	Blend	1,00	60	Giro	15,0
52	TPF	3	90	N2	2,5
9	Água	0,00	0	Giro	10,0
37	Blend	5,00	60	N2	1,0
45	Blend	5,00	60	Giro	10,0
17	TPF	1,00	60	N2	1,0
2	Água	0,00	0	N2	1,0
31	TPF	5,00	120	Giro	10,0
29	TPF	5,00	60	Giro	10,0
14	Água	0,00	60	Giro	15,0
16	Água	0,00	120	Giro	15,0
8	Água	0,00	120	N2	4,0
51	TPF	3	90	Giro	12,5
12	Água	0,00	0	Giro	15,0
38	Blend	5,00	60	N2	4,0
24	TPF	5,00	120	N2	4,0
32	TPF	5,00	120	Giro	15,0
11	Água	0,00	0	Giro	15,0
43	Blend	1,00	120	Giro	10,0
18	TPF	1,00	60	N2	4,0
7	Água	0,00	120	N2	1,0
28	TPF	1,00	120	Giro	15,0
3	Água	0,00	0	N2	4,0
46	Blend	5,00	60	Giro	15,0
20	TPF	1,00	120	N2	4,0
6	Água	0,00	60	N2	4,0
30	TPF	5,00	60	Giro	15,0
27	TPF	1,00	120	Giro	10,0

Fonte: elaborado pelo autor

Após a execução dos 52 ensaios, os resultados foram analisados em função do rendimento do processo (rendimento após a imersão em fosfato; rendimento após o congelamento; rendimento após o glaciamento; rendimento após 15 dias

congelado; rendimento após o descongelamento; rendimento após a cocção). Foi utilizada uma análise de regressão múltipla para modelar a relação entre os parâmetros estudados e os diversos rendimentos mencionados anteriormente.

A ferramenta **Solver** do software Microsoft Excell faz parte de um conjunto de programas algumas vezes chamados de ferramentas de análise hipotética, ou seja, um processo de alteração dos valores em células para saber como estas alterações afetam o resultado de fórmulas na planilha. Utilizando o Solver é possível localizar valores ideais para as variáveis independentes contempladas no modelo de regressão. O Solver ajusta os valores nas células variáveis (especificadas pelo usuário, chamadas de células ajustáveis) para otimizar (minimizar, maximizar, atingir alvo) o resultado especificado na fórmula da célula de destino. Além disso, é possível aplicar restrições para estreitar a faixa de variação das células ajustáveis.

Assim, utilizando a ferramenta **Solver** em conjunto com as equações geradas pela regressão múltipla, pôde-se determinar o ajuste ótimo dos fatores controláveis, o qual, posteriormente, foi testado para validação dos resultados.

Com o novo planejamento experimental foram calculados os rendimentos em cada etapa do processamento, e as amostras dos camarões foram retiradas e utilizadas para as análises químicas (umidade, proteína e fosfato) e sensorial.

### 4.3 Procedimentos experimentais

#### 4.3.1 Fluxograma experimental

Na figura 5, é apresentada a seqüência como foram executadas as etapas do experimento.

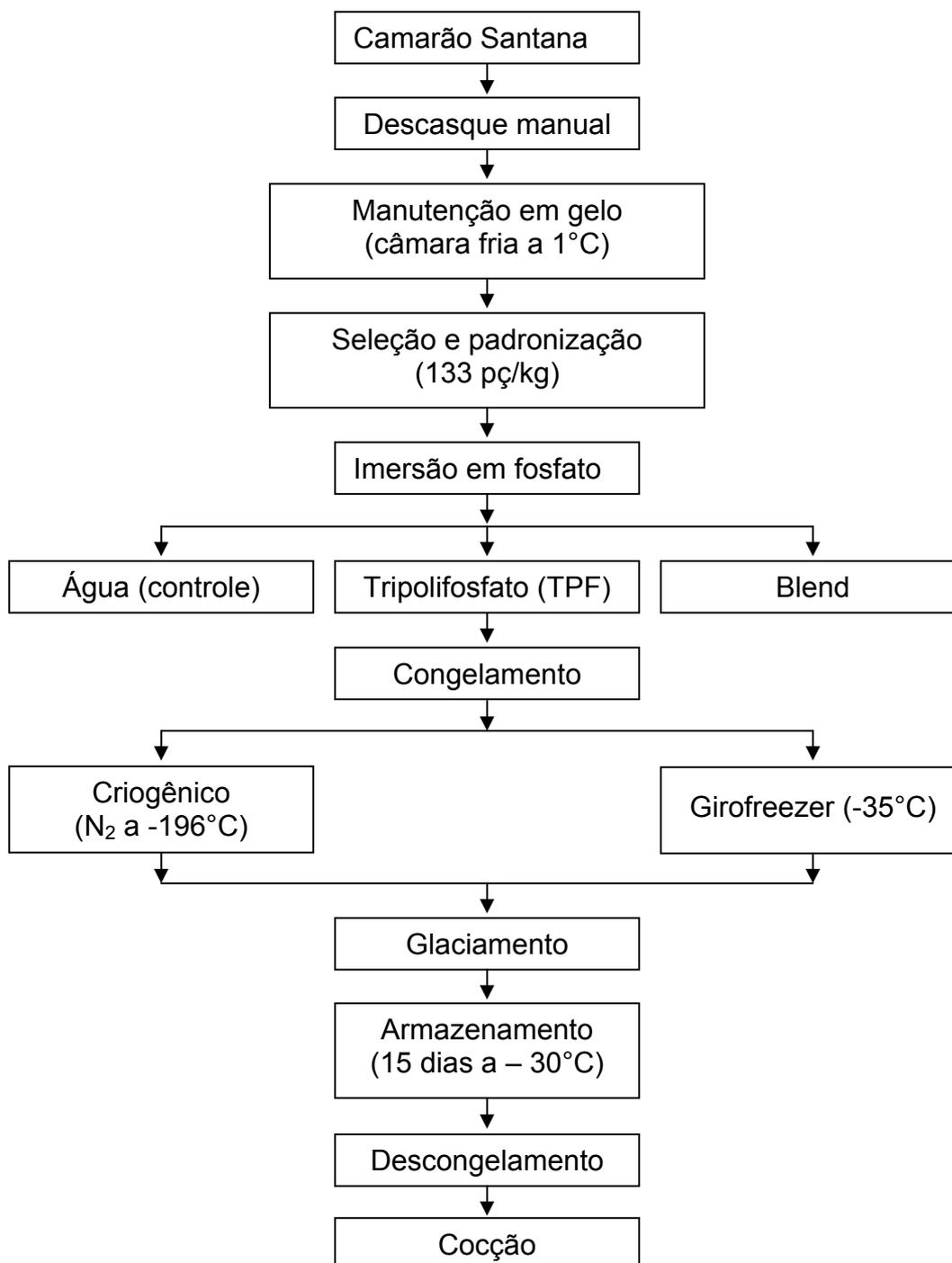


FIGURA 5: Fluxograma detalhando as etapas experimentais

## 5.3.2 Material

### 5.3.2.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foi o camarão Santana ou Vermelho (*Pleoticus muelleri*), capturado na região de Itajaí e Navegantes (SC), por pescadores artesanais, e desembarcada na cidade de Piçarras (SC).

As amostras de camarões (Figura 6) foram recebidas na forma inteiro-fresca, em gelo, submetidas ao descascamento e mantidos em gelo (em câmara fria a 1°C) até o momento da execução dos experimentos, não passando de 2 horas.



**FIGURA 6: Camarão Santana (*Pleoticus muelleri*)**

Os camarões foram selecionados por tamanho e padronizados em lotes de 133 peças/kg (Figura 7A), sendo que para cada experimento foram pesados 300 g de camarão (peso inicial) em triplicata, colocados em sacos plásticos e mantidos sob refrigeração (temperatura de 4°C – Figura 7B) até o momento da imersão em soluções de fosfato.



FIGURA 7: (A) Seleção e padronização do camarão; (B) Manutenção sob refrigeração

### 5.3.2.2 Infra-estrutura e sistema de congelamento

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Controle de Qualidade e na planta processadora das empresas Natubrás Pescados Ltda. e Pesqueira Catarinense de Alimentos Ltda., ambas na cidade de Piçarras (SC) com a ajuda do Engenheiro de Alimentos, Estevam Martins. Foram utilizados no experimento os sistemas de congelamento: criogênico (Temperatura de  $-86^{\circ}\text{C}$ ) e girofreezer (Túnel Helicoidal Brusinox, capacidade de 650 a 4.500 kg/h, Temperatura de  $-35^{\circ}\text{C}$ )

### 5.3.2.3 Insumos

As amostras do aditivo fosfato utilizadas nesse trabalho foram: Tripolifosfato (TPF - Astaris) e *Blend* de fosfato (Tripolifosfato de Sódio, NaCl e Tetrapirofosfato de Sódio – Globalfood), ambas de grau alimentar. As soluções de Tripolifosfato (TPF) e de *Blend* de fosfato foram preparadas de acordo com as concentrações indicadas no planejamento experimental, e mantidas em refrigerador na temperatura de  $1^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  até o momento de sua utilização.

### 5.3.3 Imersão em fosfato, congelamento e glaciamento

As amostras de camarão (Figura 8) foram imersas em água (controle), em soluções de TPF (1%, 3% e 5%) e *Blend* (1%, 3% e 5%) em diferentes tempos de imersão (0, 60, 90 e 120 min.), conforme o planejamento experimental apresentado nas Tabelas 16 e 17.



**FIGURA 8: Imersão do camarão em água, TPF e *Blend***

Após a imersão, as amostras foram escorridas por 30 segundos (Figura 9), pesadas (Peso após imersão), colocadas em bandejas e submetidas ao método de congelamento por N<sub>2</sub> (Figura 10) e por Girofreezer (Figura 11).



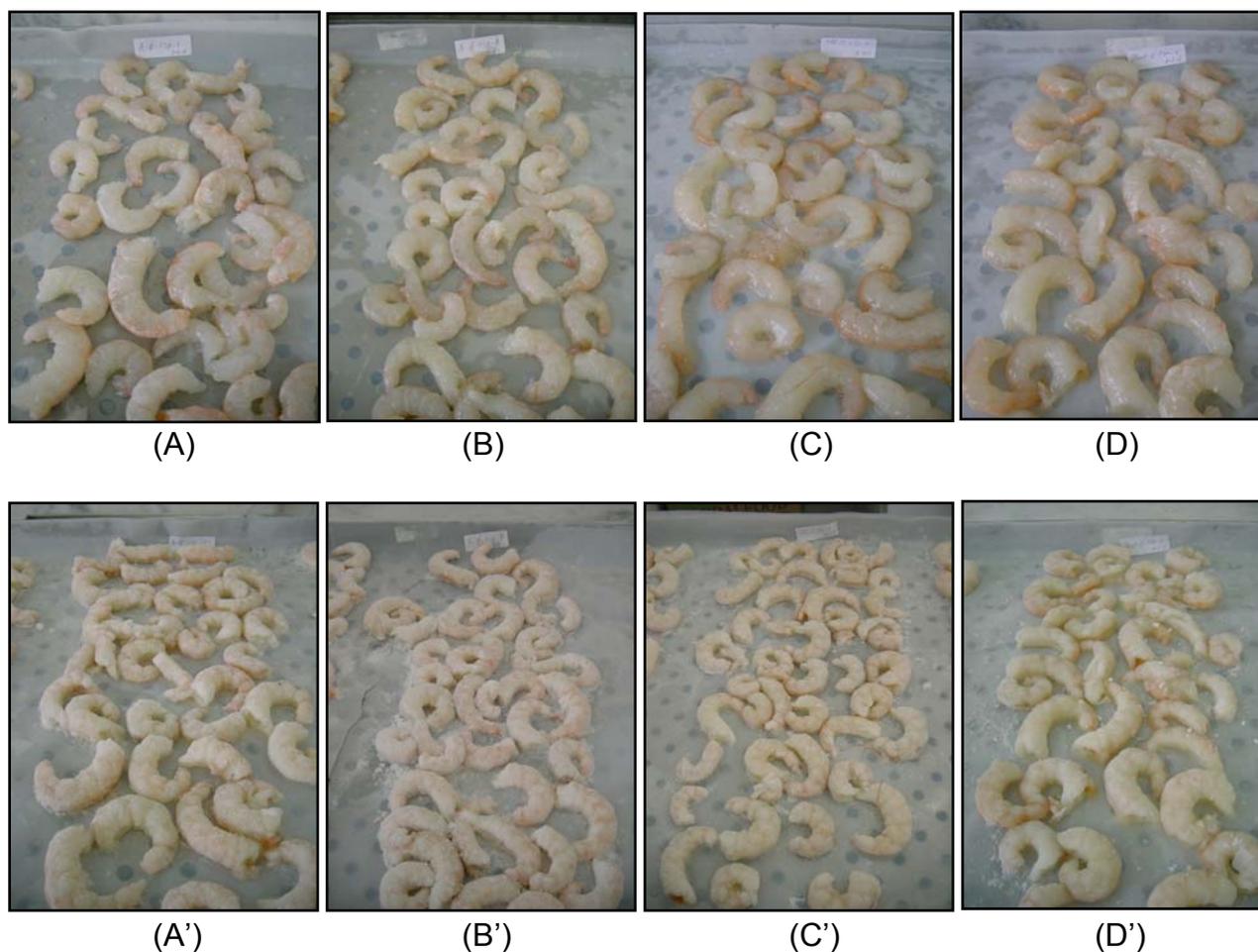
**FIGURA 9: Escorrimento das amostras de camarão após a imersão em água, TPF e *Blend***



**FIGURA 10: Processo de congelamento por N<sub>2</sub> líquido**



**FIGURA 11: Processo de congelamento por Girofreezer**



**FIGURA 12: Camarão antes (X) e após (X') o congelamento: (A) amostra controle A-0-120-N<sub>2</sub>-1; (B) amostra controle A-0-120-N<sub>2</sub>-4; (C) amostra TPF-5-120-N<sub>2</sub>-1; (D) amostra *Blend*-5-120-N<sub>2</sub>-1**

Após o congelamento (Figura 12), as amostras permaneceram em câmara fria (-25°C) por 1 hora para padronizar o estágio de congelamento (procedimento comum na indústria).

Após o completo congelamento as amostras foram novamente pesadas (Peso após congelamento) e submetidas ao processo de glaciamento (Figura 13), ou seja, as amostras foram imersas em água fria (1°C) por 10 segundos, novamente pesada (peso após glaciamento) e armazenadas na câmara fria (-30°C) por 15 dias (Figura 14).



FIGURA 13: Camarão congelado após o glaciamento



FIGURA 14: Camarão congelado sendo preparado para o armazenamento

#### 5.3.4 Procedimentos para análise de dados

##### 5.3.4.1 Rendimento durante congelamento, descongelamento e cocção

O rendimento (ganho ou perda de peso) durante o congelamento e a perda por gotejamento (*drip loss*) no descongelamento e cocção foram determinadas pelo peso das amostras antes e após o congelamento, antes e após o descongelamento e antes e após a cocção, respectivamente, conforme indicam Petrovic, Grujic e Petrovic (1993).

Segundo Campañone et al. (2002) e Agnelli e Mascheroni (2002), o termo *drip loss* tem sido usado como o exsudado do produto congelado logo após seu descongelamento e pode ser quantificado através da seguinte equação:

$$Drip\ loss = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 (\%) \quad \text{eq. 1}$$

Onde  $P_i$  (Peso inicial, em gramas),  $P_f$  (Peso final, em gramas)

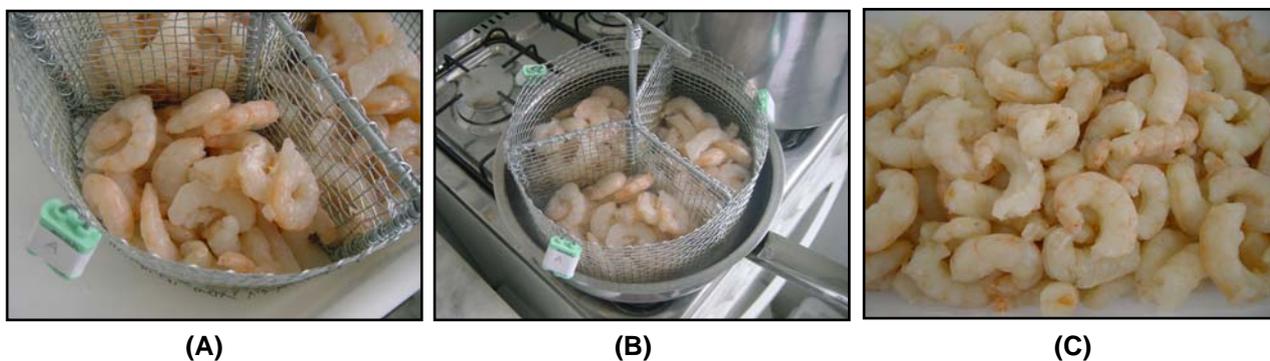
Após 15 dias de armazenamento a  $-30^{\circ}\text{C}$ , as amostras foram pesadas (Peso após 15 dias) para verificar uma possível variação de peso durante o armazenamento e, depois, foram acondicionadas sob refrigeração ( $4^{\circ}\text{C}$ ) por 24 horas (Figura 16) para o completo descongelamento (segundo recomendado por REGENSTEIN; LU; WEILMEIER, 1993), onde foram novamente pesados (Peso após descongelamento – Figura 15).



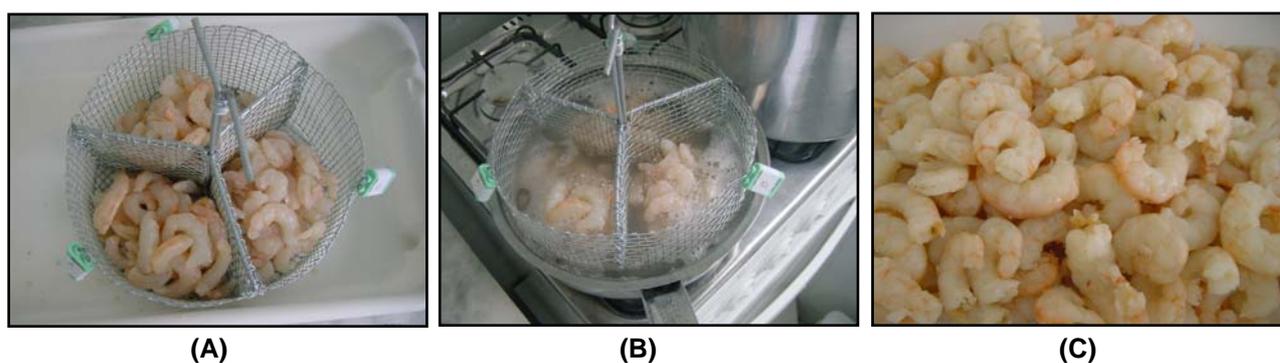
**FIGURA 15: Descongelamento do camarão em câmara fria**

Após o descongelamento as amostras controle (Figura 16 e Figura 17), tratada com TPF (Figura 18) e tratada com *Blend* (Figura 19) foram submetidas a cocção em água em ebulição ( $100^{\circ}\text{C}$ ) por 2 minutos, seguida do resfriamento em

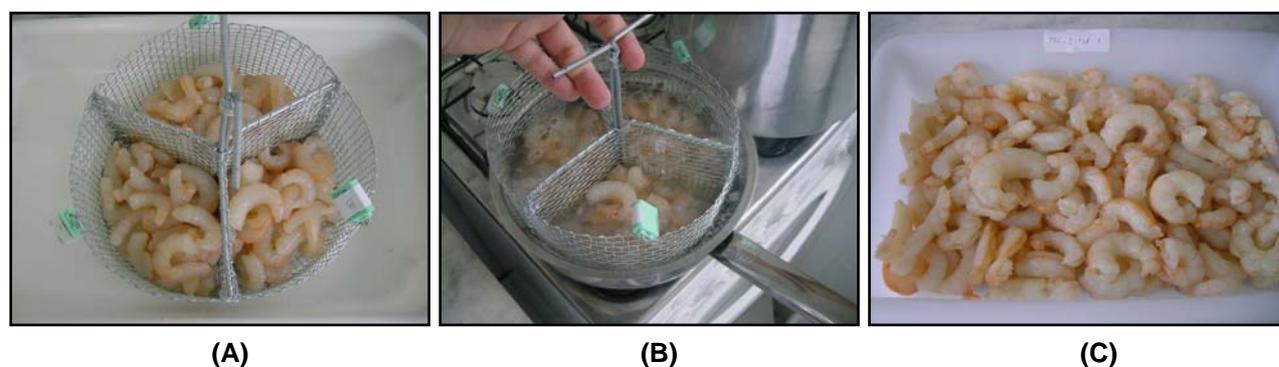
temperatura ambiente (24°C), por mais 2 minutos, e novamente pesadas (Peso após cocção).



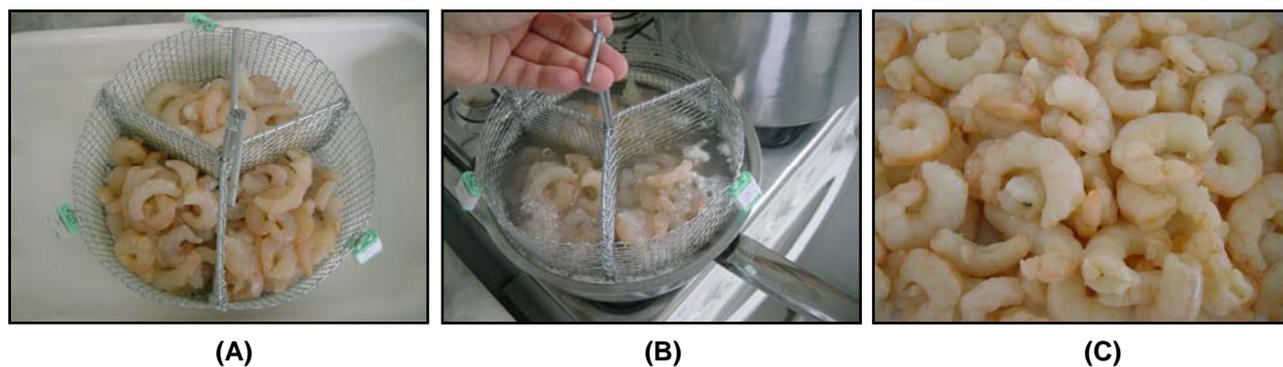
**FIGURA 16: Amostra controle (A-0-120-N<sub>2</sub>-1)**  
(A) Pesagem do camarão descongelado; (B) Cocção do camarão; (C) Camarão cozido



**FIGURA 17: Amostra controle (A-0-120-N<sub>2</sub>-4)**  
(A) Pesagem do camarão descongelado; (B) Cocção do camarão; (C) Camarão cozido



**FIGURA 18: Amostra TPF (TPF-5-120-N<sub>2</sub>-1)**  
(A) Pesagem do camarão descongelado; (B) Cocção do camarão; (C) Camarão cozido



**FIGURA 19: Amostra *Blend* (*Blend* -5-120-N<sub>2</sub>-1)**  
**(A) Pesagem do camarão descongelado; (B) Cocção do camarão; (C) Camarão cozido**

Segundo Erdogan e Balaban (2000), a qualidade e segurança do camarão cozido é um importante fator, e o processamento térmico pode ser usado para assegurar a qualidade do mesmo, no entanto, também pode causar perda no rendimento, devido às alterações do conteúdo de umidade, e pode afetar a textura e outros atributos sensoriais, parcialmente devido à desnaturação protéica.

A textura é considerada a mais importante qualidade sensorial quando submetido à cocção extensa, enquanto que o sabor e aroma do camarão se desenvolvem relativamente no início da cocção e não muda substancialmente após aquecimento prolongado. Assim, a escolha do tempo de cocção de 2 minutos foi definida para manter o conteúdo de umidade e atributos sensoriais.

Os pesos obtidos em cada etapa serviram para o cálculo dos rendimentos após a imersão (RAI), após o congelamento (RAC), após o glaciamento (RAG), após 15 dias de armazenamento congelado (RA15), após o descongelamento (RAD), após a cocção (RACOC) e o rendimento global (RGLOB).

Para o cálculo de cada rendimento, utilizou-se a equação padrão a seguir:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Pf} - \text{Pi}}{\text{Pi}} \times 100 (\%) \quad \text{eq. 2}$$

onde Pi (Peso inicial, em gramas), Pf (Peso final, em gramas)

Segundo Campañone et al. (2002) o rendimento global, ou seja, o percentual global de perda de peso durante o processamento, pode ser quantificado através da seguinte equação:

$$\text{RGLOB} = \frac{\text{Pi} - \text{Pf}}{\text{Pi}} \times 100 (\%) \quad \text{eq. 3}$$

onde Pi (Peso inicial, em gramas), Pf (Peso final após a cocção, em gramas)

### 5.3.5 Análise química

A análise de umidade foi feita, em triplicata, de acordo com metodologia oficial da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1995), enquanto a análise de fosfatos foi conduzida de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985), ambas no Laboratório de Análise de Alimentos da Universidade do Vale do Rio do Sinos (UNISINOS, São Leopoldo - RS).

A análise de proteína foi feita em triplicata, de acordo com metodologia oficial da AOAC (1995), no Laboratório de Bromatologia do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA/UFRGS, Porto Alegre - RS).

### 5.3.6 Análise sensorial

O método escolhido para a análise sensorial foi a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), que é um dos métodos descritivos que avalia todos os atributos sensoriais presentes no produto alimentício: aparência, aroma, sabor textura, sendo esta a razão de sua escolha na comparação entre os produtos.

Foi utilizada uma escala não estruturada de 9 cm, ancorada nos extremos que indicam a intensidade dos atributos que foram avaliados (Figura 20). Quanto mais próximo do extremo esquerdo estiver o atributo avaliado menor é a sua intensidade e quanto mais próximo do extremo direito estiver o atributo avaliado maior é a sua intensidade (DUTCOSKY, 1996).

Foram utilizados 40 painelistas (24 mulheres e 16 homens), selecionados em função de sua experiência prévia em análise sensorial, constituídos de professores, estudantes e funcionários do ICTA/UFRGS.

Os testes foram feitos no Laboratório de Análise Sensorial de Alimentos do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA/UFRGS), no período da tarde (14h às 17h). Cada painalista recebeu em sua cabine (com luz branca) as amostras para a análise. Antes do recebimento das amostras, o painalista recebia algumas definições sobre os atributos a serem avaliados.

As amostras (controle = imersão em água; TPF e Blend) foram cozidas em água fervente por 2 minutos (ver item 5.3.4.1.) Foram apresentados três camarões

por painelista, ainda quentes, para a degustação, e foi solicitado que, para cada amostra provada, o painelista marcasse a sua avaliação na escala correspondente a cada atributo analisado (aparência, odor, sabor e textura).

PERFIL DE ATRIBUTOS DOS CAMARÕES COZIDOS							
<p>Leia as definições e atribua notas às características sensoriais das amostras de camarão cozido. Inicie atribuindo nota à aparência, à cor e ao odor. Depois coloque a amostra na boca e avalie os demais atributos.</p> <p><b>Aparência</b> – primeira impressão causada ao olhar; <b>Odor</b> – intensidade de odor a camarão; <b>Sabor</b> – sabor característico de camarão; <b>Textura</b> – qualidade da textura da amostra.</p> <p>Anotar, nas escalas abaixo, o número da amostra e marcar com um X a tua impressão correspondente a cada atributo.</p>							
<p>Nome:..... Data: ...../...../..... Hora: .....</p>							
<p>Produto:.....</p>							
<p>No. Amostra:.....</p>							
Aparência:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Péssima</td> <td></td> <td>Muito boa</td> </tr> </table>		_____		Péssima		Muito boa
	_____						
Péssima		Muito boa					
Odor:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Ausente</td> <td></td> <td>Intenso</td> </tr> </table>		_____		Ausente		Intenso
	_____						
Ausente		Intenso					
Sabor:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Ausente</td> <td></td> <td>Intenso</td> </tr> </table>		_____		Ausente		Intenso
	_____						
Ausente		Intenso					
Textura:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Péssima</td> <td></td> <td>Muito boa</td> </tr> </table>		_____		Péssima		Muito boa
	_____						
Péssima		Muito boa					
<p>No. Amostra:.....</p>							
Aparência:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Péssima</td> <td></td> <td>Muito boa</td> </tr> </table>		_____		Péssima		Muito boa
	_____						
Péssima		Muito boa					
Odor:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Ausente</td> <td></td> <td>Intenso</td> </tr> </table>		_____		Ausente		Intenso
	_____						
Ausente		Intenso					
Sabor:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Ausente</td> <td></td> <td>Intenso</td> </tr> </table>		_____		Ausente		Intenso
	_____						
Ausente		Intenso					
Textura:	<table border="0"> <tr> <td> </td> <td>_____</td> <td> </td> </tr> <tr> <td>Péssima</td> <td></td> <td>Muito boa</td> </tr> </table>		_____		Péssima		Muito boa
	_____						
Péssima		Muito boa					
<p>Comentários:.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p>							
<p>Qual destas amostras de camarão você compraria para teu consumo pessoal? .....</p>							
<p>Por quê?.....</p> <p>.....</p> <p>.....</p>							

FIGURA 20: Modelo da ficha da análise sensorial

### 5.3.7 Análise estatística

Os resultados obtidos dos rendimentos em cada etapa do processo – após a imersão em água, fosfato e blend (RAI), após o congelamento (RAC), após o glaciamento (RAG), após o armazenamento congelado por 15 dias (RA15), após o descongelamento (RAD), após a cocção (RACOC) e o rendimento global (RGLOB) – foram submetidos à análise de regressão múltipla utilizando o software SPSS for Windows.

Os resultados das análises química e sensorial foram analisados estatisticamente através da ANOVA seguido do teste de Tukey (95% de confiança) utilizando o software Statistica for Windows.

## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 6.1 Rendimentos antes da otimização

Os resultados dos rendimentos (média e desvio padrão) após a imersão em água (controle), fosfato ou *blend* (RAI), após o congelamento (RAC), após o glaciamento (RAG), após o armazenamento congelado por 15 dias (RA15), após o descongelamento (RAD), após a cocção (RACOC) e o rendimento global (RGLOB, perda total de peso durante o experimento) estão apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20 e Figuras 22, 23 e 24, respectivamente.

Para identificar os tratamentos, foi utilizada uma codificação alfa numérica de cinco elementos, que definem: tipo de solução (água; TPF; Blend) – Concentração da solução (0; 1; 3; 5%) – Tempo de imersão (0; 60; 90; 120 min.) – Tipo de congelamento (N<sub>2</sub>; Girofreezer) – Tempo de congelamento (1; 2,5; 4 min. – N<sub>2</sub> e 10; 12,5; 15 min. – Giro). Por exemplo, o tratamento **TPF-1-60-G-10** indica imersão em TPF, a uma concentração de 1%, tempo de imersão 60 minutos, tipo de congelamento Girofreezer, aplicado por 10 minutos.

Segundo Campañone et al. (2002), a perda de peso durante o congelamento é em média 1%, podendo ser maior dependendo do tipo de equipamento e do método utilizado. Confirmando essa indicação, as tabelas 18, 19 e 20, os dados de RAC e RA15 mostram valores em torno de 1% ou maiores para aqueles tratamentos em que o sistema e o tempo de congelamento foram alterados.

**Tabela 18**  
**Rendimentos (%) antes da otimização (Água)**

Tratamento	RAI		RAC		RAG		RA15		RAD		RACOC		RGLOB	
	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP
A-0-0-N <sub>2</sub> -1	0,00	0,00	-2,68	0,04	10,03	0,34	0,00	0,00	-3,76	0,38	-19,67	0,31	-32,89	0,52
A-0-0-N <sub>2</sub> -4	0,00	0,00	-1,20	0,24	9,78	0,58	-0,20	0,32	-6,41	0,39	-13,32	0,31	-24,79	0,41
A-0-60-N <sub>2</sub> -1	1,33	0,01	-1,30	0,00	10,20	0,41	0,00	0,00	-3,99	0,02	-26,33	0,10	-41,38	0,23
A-0-60-N <sub>2</sub> -4	1,77	0,38	-0,67	0,06	9,87	0,73	-0,20	0,35	-6,58	0,04	-19,01	0,14	-30,73	0,75
A-0-120-N <sub>2</sub> -1	3,33	0,00	-1,30	0,00	9,80	0,00	0,00	0,00	-3,27	0,00	-25,68	0,00	-36,36	0,00
A-0-120-N <sub>2</sub> -4	3,77	0,38	-0,83	0,40	10,13	0,41	-0,78	0,68	-7,11	0,07	-18,10	0,19	-27,77	1,34
A-0-0-G-10	0,00	0,00	-2,68	0,41	10,03	0,34	-0,10	0,25	-10,26	0,72	-22,75	0,53	-48,20	1,10
A-0-0-G-15	0,00	0,00	-1,10	0,31	9,78	0,58	-0,10	0,25	-10,73	0,33	-19,90	0,54	-41,52	0,84
A-0-60-G-10	1,56	0,38	-1,30	0,00	10,20	0,41	0,00	0,00	-15,30	0,06	-18,59	0,42	-44,70	0,81
A-0-60-G-15	1,56	0,38	-0,70	0,00	9,91	0,67	-0,20	0,35	-17,40	0,31	-18,40	0,00	-47,06	0,00
A-0-120-G-10	3,33	0,00	-1,30	0,00	9,80	0,00	0,00	0,00	-16,12	0,38	-17,14	0,08	-41,07	0,76
A-0-120-G-15	3,56	0,38	-0,83	0,40	10,18	0,43	-0,20	0,34	-17,72	0,34	-10,53	0,36	-32,35	0,67

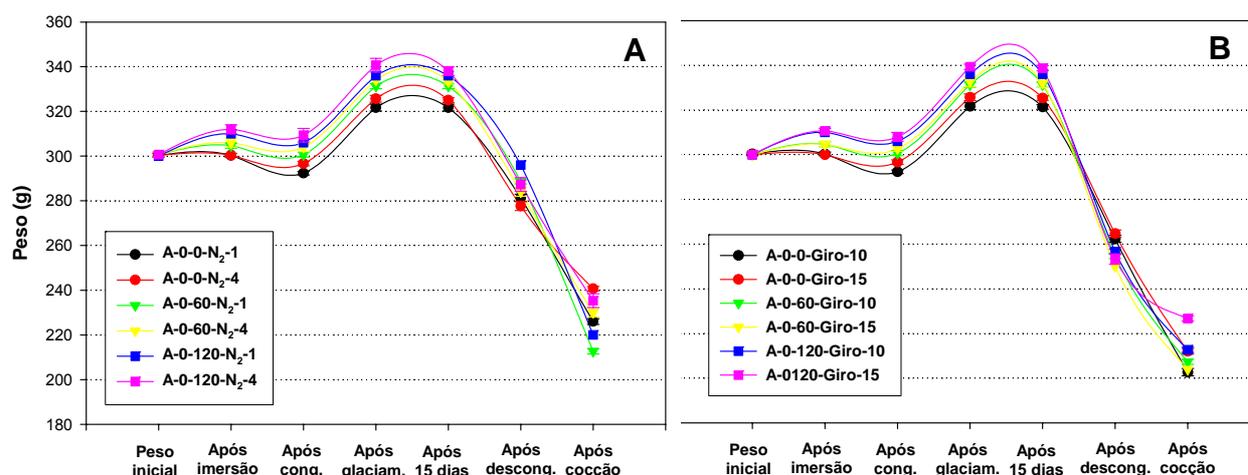
Obs.: Valores positivos e negativos representam, respectivamente, ganho e perda no rendimento

Fonte: Elaborada pelo autor.

Petrovic, Grujic e Petrovic (1993) afirmam que a qualidade de produtos cárneos congelados é afetada pela perda de umidade durante o congelamento, ocorrendo o decréscimo da suculência e outras alterações que podem acontecer devido a desnaturação protéica.

Entretanto, os mesmos autores comentam que a quantidade de perda por exsudação durante o descongelamento é mínima se a velocidade de congelamento é rápida, mas as perdas durante a cocção podem ser maiores, o que corrobora os resultados encontrados na tabela 18 para as amostras tratadas com água (controle).

Essa tendência pode ser melhor visualizada na Figura 21, onde as maiores perdas após o descongelamento e após a cocção foram nas amostras congeladas com Girofreezer (Figura 21 B).



**FIGURA 21: Variação de peso do camarão durante o tratamento com Água (controle) e congelamento com N<sub>2</sub> (A) e Girofreezer (B)**  
**Fonte: Elaborada pelo autor.**

Chen e Pan (1997) comentam que qualquer alteração na temperatura de estocagem causa uma recristalização dos cristais de gelo, os quais aumentam em tamanho pela difusão de água das miofibrilas ao seu redor. Grandes cristais de gelo produzem uma distorção irregular no arranjo dos componentes do músculo do pescado durante o congelamento lento. Diminuindo a temperatura do congelamento e armazenamento, surgem pequenos espaços extracelulares no músculo do camarão, mas uma menor perda de água (*drip loss*) no descongelamento. Assim, existe uma relação entre o congelamento e o espaço extracelular, onde quanto menor a temperatura de congelamento, menores e mais uniformes os espaços extracelulares, resultando em menor perda de água.

Pode-se notar na Figura 21 que, apesar da temperatura de congelamento do Girofreezer ser  $-35^{\circ}\text{C}$ , o que corresponde uma temperatura ideal para a manutenção da qualidade do pescado congelado (poucos cristais de gelo são formados), quando comparado com o sistema criogênico ( $-86^{\circ}\text{C}$ ), percebe-se uma maior perda de água no descongelamento. Esse resultado confirma as pesquisas apresentadas por Chen

e Pan (1997), as quais revelam que quanto mais rápido o congelamento, menores são as perdas no descongelamento. Paralelamente, pouca diferença foi verificada no peso após a cocção, apesar de os resultados serem melhores quando congelado com N<sub>2</sub>.

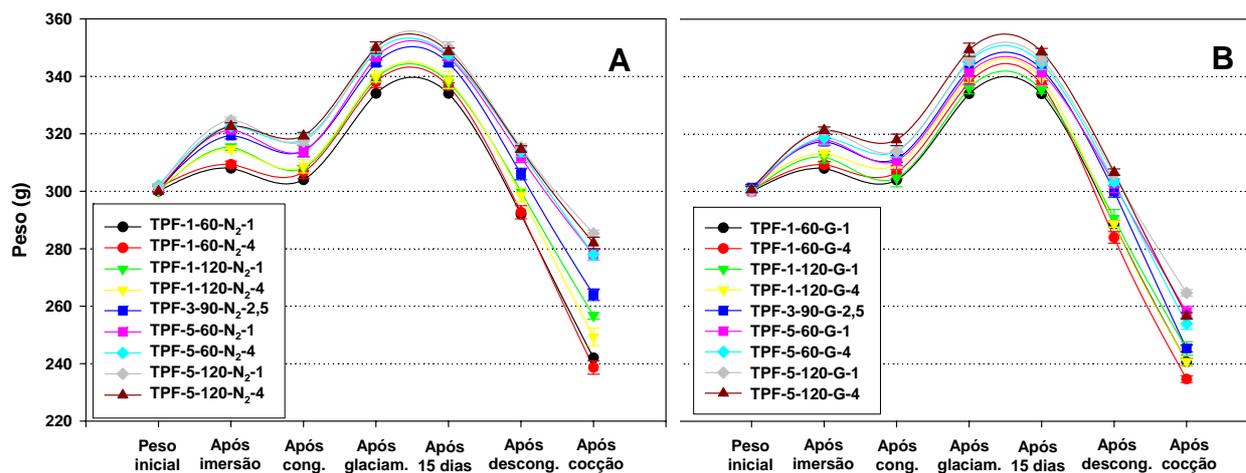
De acordo com a tabela 19, as amostras tratadas com Tripolifosfato de sódio (TPF) apresentaram pequenas perdas durante o experimento, mostrando a eficácia desse aditivo na retenção de água. As amostras tratadas com concentrações e tempo de imersão maiores tiveram melhores resultados (menor perda de peso).

**Tabela 19**  
**Rendimentos (%) antes da otimização (TPF)**

Tratamento	RAI		RAC		RAG		RA15		RAD		RACOC		RGLOB	
	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP								
TPF-1-60-N2-1	2,67	0,00	-1,30	0,00	9,87	0,00	0,00	0,00	-3,95	0,00	-17,12	0,00	-23,97	0,00
TPF-1-60-N2-4	2,65	0,01	-0,83	0,40	10,22	0,42	-0,39	0,34	-4,57	0,03	-18,45	0,14	-26,26	0,74
TPF-1-120-N2-1	5,10	0,35	-2,30	0,35	10,17	0,38	-0,39	0,68	-2,60	0,00	-14,45	0,39	-16,89	0,53
TPF-1-120-N2-4	4,67	0,65	-1,93	1,10	10,15	0,42	-0,39	0,68	-3,24	0,02	-16,52	0,46	-20,60	1,17
TPF-3-90-N2-2,5	6,23	0,40	-1,70	0,35	9,77	0,43	0,00	0,00	-2,55	0,02	-13,73	0,09	-13,89	0,96
TPF-5-60-N2-1	6,87	0,75	-2,30	0,35	10,41	0,43	0,00	0,00	-0,64	0,01	-10,90	0,07	-8,16	1,16
TPF-5-60-N2-4	6,83	0,40	-1,43	0,40	9,65	0,42	-0,38	0,33	-1,26	0,01	-11,46	0,08	-8,64	0,78
TPF-5-120-N2-1	7,73	0,38	-2,30	0,35	10,29	0,35	0,00	0,00	-0,63	0,00	-9,51	0,03	-5,60	0,02
TPF-5-120-N2-4	7,53	0,40	-1,00	0,35	9,60	0,34	-0,38	0,33	-1,46	0,36	-10,38	0,39	-6,38	0,76
TPF-1-60-G-10	2,67	0,00	-1,30	0,00	9,87	0,00	0,00	0,00	-5,04	0,38	-16,63	0,07	-24,66	0,59
TPF-1-60-G-15	2,88	0,78	-0,83	0,40	10,22	0,42	-0,20	0,34	-7,39	0,35	-17,37	0,31	-28,13	0,97
TPF-1-120-G-10	4,00	0,70	-2,37	0,40	10,29	0,48	-0,20	0,34	-4,60	0,05	-15,60	0,29	-22,29	1,14
TPF-1-120-G-15	4,00	0,70	-1,30	0,00	9,91	0,35	-0,20	0,34	-6,68	0,36	-16,63	0,07	-25,21	0,55
TPF-3-90-G-12,5	5,31	0,02	-1,90	0,00	10,07	0,33	0,00	0,00	-3,64	0,38	-18,22	0,28	-22,82	0,11
TPF-5-60-G-10	6,00	0,70	-2,30	0,35	9,87	0,28	0,00	0,00	-2,58	0,03	-14,76	0,24	-16,28	0,91
TPF-5-60-G-15	6,00	0,70	-1,50	0,35	9,98	0,43	-0,19	0,33	-3,40	0,35	-16,27	0,42	-18,38	0,59
TPF-5-120-G-10	7,10	0,35	-2,30	0,35	10,19	0,64	0,00	0,00	-2,55	0,00	-13,51	0,38	-13,35	0,50
TPF-5-120-G-15	6,87	0,38	-1,03	0,38	9,85	0,37	-0,19	0,33	-3,56	0,35	-16,30	0,06	-17,15	0,85

Obs.: Valores positivos e negativos representam, respectivamente, ganho e perda no rendimento  
Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando comparados os sistemas de congelamento (N<sub>2</sub> x Giro), os resultados foram melhores com as amostras tratadas com concentrações e tempo de imersão maiores e com o sistema de congelamento utilizando N<sub>2</sub>, conforme a Figura 22.



**FIGURA 22: Variação de peso do camarão durante o tratamento com TPF e congelamento com N<sub>2</sub> (A) e Girofreezer (B)**  
**Fonte: Elaborada pelo autor**

Pode-se observar na Figura 22A e 22B que as amostras ficaram com peso próximo ao peso inicial após o descongelamento, porém as amostras congeladas com N<sub>2</sub> (Figura 22A) tiveram um rendimento melhor após a cocção em função do percentual de fosfato e tempo de congelamento, quando comparados com as amostras congeladas em girofreezer (Figura 22B).

De acordo com a Tabela 20, independente do tipo de congelamento (N<sub>2</sub> ou Girofreezer), a ação do *Blend* mostrou-se eficaz na retenção de água após o descongelamento, porém pouca variação foi verificada em função do percentual de blend utilizado.

Outro aspecto observado foi que após a cocção, as amostras congeladas com N<sub>2</sub> apresentaram rendimentos superiores.

**Tabela 20**  
**Rendimentos (%) antes da otimização (BLEND)**

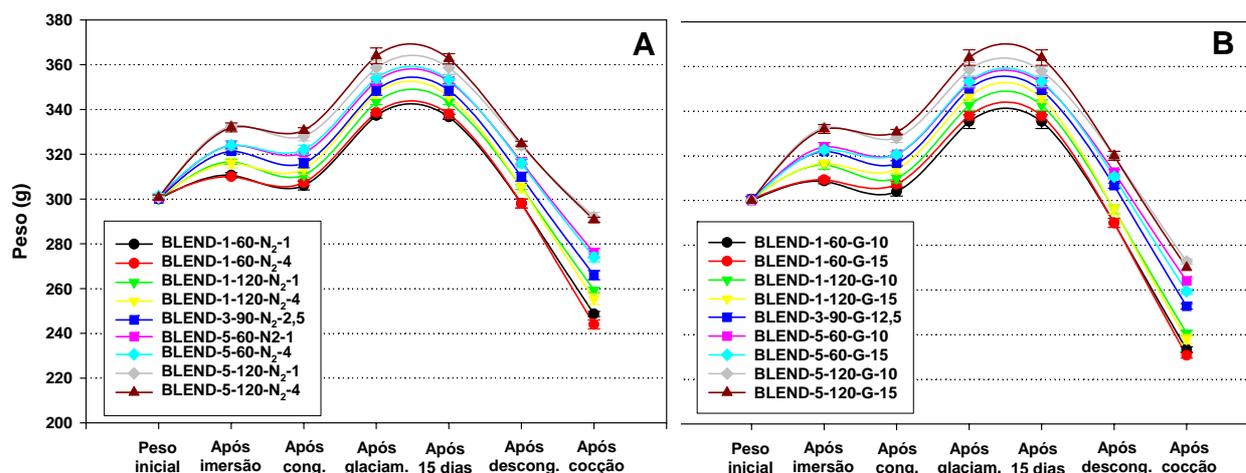
Tratamento	RAI		RAC		RAG		RA15		RAD		RACOC		RGLOB	
	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP	MÉDIA	DP								
Blend-1-60-N2-1	3,53	0,40	-1,50	0,35	10,24	0,44	-0,20	0,34	-2,61	0,02	-16,56	0,30	-20,65	0,56
Blend-1-60-N2-4	3,07	0,40	-0,83	0,40	10,20	0,40	-0,20	0,34	-3,04	0,38	-18,12	0,12	-23,23	1,11
Blend-1-120-N2-1	5,54	0,39	-1,90	0,00	10,52	0,78	0,00	0,00	-1,72	0,37	-15,06	0,06	-15,68	0,52
Blend-1-120-N2-4	5,10	0,35	-0,83	0,40	10,85	0,08	-0,38	0,66	-2,55	0,02	-16,38	0,13	-17,76	0,61
Blend-3-90-N2-2,5	7,10	0,35	-1,67	0,40	10,34	0,37	0,00	0,00	-1,90	0,01	-14,19	0,10	-12,79	0,85
Blend-5-60-N2-1	7,73	0,38	-1,00	0,35	9,98	0,66	0,00	0,00	-1,25	0,01	-12,84	0,39	-8,94	0,48
Blend-5-60-N2-4	7,50	0,35	-0,60	0,00	9,94	0,65	-0,19	0,32	-1,86	0,02	-13,29	0,09	-9,98	0,48
Blend-5-120-N2-1	10,64	0,04	-1,40	0,35	9,35	0,30	0,00	0,00	-1,22	0,01	-9,88	0,06	-2,97	0,42
Blend-5-120-N2-4	10,42	0,37	-0,40	0,35	10,08	0,92	-0,37	0,32	-1,82	0,01	-10,47	0,03	-3,44	0,02
Blend-1-60-G-10	2,90	0,35	-1,50	0,35	10,31	0,33	0,00	0,00	-4,61	0,03	-19,54	0,29	-28,58	0,64
Blend-1-60-G-15	2,87	0,38	-0,60	0,00	9,98	0,36	0,00	0,00	-5,64	0,39	-20,46	0,29	-30,35	1,00
Blend-1-120-G-10	5,11	0,77	-1,90	0,00	10,54	0,38	0,00	0,00	-4,52	0,03	-18,69	0,29	-25,63	0,55
Blend-1-120-G-15	5,30	0,00	-0,83	0,40	10,41	0,43	-0,19	0,33	-5,73	0,04	-19,59	0,14	-25,64	1,58
Blend-3-90-G-12,5	7,07	0,40	-1,67	0,40	10,53	0,40	-0,19	0,33	-3,15	0,01	-17,61	0,07	-19,00	0,09
Blend-5-60-G-10	8,00	0,70	-1,00	0,35	9,98	0,63	0,00	0,00	-2,49	0,01	-15,56	0,31	-13,64	0,00
Blend-5-60-G-15	7,53	0,40	-0,60	0,00	10,19	0,32	0,00	0,00	-3,12	0,01	-16,52	0,34	-15,68	0,52
Blend-5-120-G-10	10,89	0,38	-1,40	0,35	9,35	0,30	-0,18	0,32	-2,44	0,02	-14,79	0,64	-10,02	0,46
Blend-5-120-G-15	10,67	0,67	-0,40	0,35	10,08	0,92	0,00	0,00	-3,23	0,36	-15,62	0,53	-11,11	0,00

Obs.: Valores positivos e negativos representam, respectivamente, ganho e perda no rendimento

Fonte: elaborada pelo autor.

Observa-se que, em geral, os melhores rendimentos foram obtidos com as amostras tratadas com fosfato e congelados com o nitrogênio líquido (Figura 23), o que vem ao encontro de Petrovic, Grujic e Petrovic (1993), que afirmam que as grandes perdas de peso durante o congelamento, descongelamento e cocção têm sido registrada nos processos de congelamento mais lento.

Visando a otimização do processo, é necessário verificar quais variáveis apresentam maior relação com os rendimentos verificados. Isso será feito na próxima seção, através do uso de modelos de regressão.



**FIGURA 23: Variação de peso do camarão durante o tratamento com Blend e congelamento com N<sub>2</sub> (A) e Girofreezer (B)**  
 Fonte: elaborada pelo autor

## 6.2 Análise de Regressão Múltipla

Para conhecer quais variáveis estão relacionadas com cada rendimento, fez-se análise de regressão múltipla, onde utilizou-se 95% de confiança.

Os resultados de “rendimento após a imersão” (RAI) revelaram relação significativa com três variáveis independentes, conforme a equação:

$$\text{RAI} = 0,615 + 3,278 \times (\text{TIPOF}) + 2,260 \times (\text{TIPOF} \times \text{PERFO}) - 1,090 \times (\text{PERFO}) - 0,314 \times (\text{PERFO} \times \text{PERFO}) + 1,205 \times (\text{TIMER}) \quad \text{eq. 4}$$

onde: TIPOF é o tipo de fosfato, PERFO é o percentual de fosfato e TIMER é o tempo de imersão.

Pode-se observar que o RAI teve relação positiva com o tipo de fosfato e o tempo de imersão, o que faz sentido, visto que a principal função do aditivo fosfato é aumentar a capacidade de retenção de água no músculo do camarão. Por outro

lado, o RAI tem uma relação negativa com o quadrado do percentual de fosfato utilizado, o que revela que há um valor ideal para o uso, passando desse limite, ou abaixo do mesmo, o rendimento será afetado.

Os resultados de “rendimento após o congelamento” (RAC) mostraram uma relação significativa com quatro variáveis independentes, conforme a equação:

$$\begin{aligned} \text{RAC} = & -3,548 + 1,411 \times (\text{TIPOF}) + 0,800 \times (\text{TIPOF} \times \text{PERFO}) - 0,145 \times (\text{TIPOF} \times \text{TIMER}) - \\ & 1,380 \times (\text{PERFO}) + 0,364 \times (\text{PERFO} \times \text{PERFO}) + 0,173 \times (\text{PERFO} \times \text{TIMER}) + 0,320 \times \\ & (\text{TIMER}) - 0,232 (\text{TIMER} \times \text{TIMER}) + 0,446 \times (\text{TCONG}) \end{aligned} \quad \text{eq. 5}$$

onde: TIPOF é o tipo de fosfato, PERFO é o percentual de fosfato, TIMER é o tempo de imersão e TCONG é o tempo de congelamento.

O RAC soma os efeitos obtidos no RAI, ou seja, todas as variáveis relacionadas ao RAI são somadas à variável “tempo de congelamento”, que tem relação positiva com o RAC.

Os resultados de “rendimento após o glaciamento” (RAG) mostraram relação significativa com duas variáveis independentes, conforme a equação:

$$\text{RAG} = 10,071 - 0,076 \times (\text{PERFO} \times \text{TIMER}) \quad \text{eq. 6}$$

onde: PERFO é o percentual de fosfato e TIMER é o tempo de imersão.

Com relação ao RAG, esse processo (glaciamento) é constante (o mesmo) para todos os tratamentos e visa apenas proteger o camarão congelado com uma película (capa) protetora de gelo, impedindo perda de umidade por sublimação durante o armazenamento posterior. Verificou-se que apenas a interação “fosfato x

tempo de imersão” tem relação com o RAG, mas pode ser considerada como pouca influência no glaciamento, pois não vai interferir no camarão, já que o mesmo se encontra congelado.

Os resultados de “rendimento após 15 dias de congelamento” (RA15) mostraram uma relação significativa com duas variáveis independentes, conforme a equação:

$$RA15 = - 0,135 + 0,052 \times (CONGExTCONG) - 0,093 \times (TCONG) \quad \text{eq. 7}$$

onde: CONGE é o tipo de congelamento e TCONG é o tempo de congelamento.

O RA15 foi calculado para verificar se o processo de glaciamento foi bem feito, e se não houve perda de peso durante o tempo de armazenamento (15 dias a -30°C). O RA15 está relacionado negativamente com o tempo de congelamento, o que era esperado, pois num tempo de congelamento menor a água intramuscular ainda não foi totalmente congelada e pode ter pequenas variações em peso após o congelamento completo.

Os resultados de “rendimento após descongelamento” (RAD) mostraram uma relação significativa com as cinco variáveis independentes, conforme a equação:

$$RAD = - 3,978 + 0,723 \times (TIPOF) - 0,661 \times (TIPOFxPERFO) + 0,234 (TIPOFxTIMER) + 1,289 \times (TIPOFxCONGE) + 0,261 \times (TIPOFxTCONG) + 2,192 \times (PERFO) - 0,461 \times (PERFOxPERFO) - 0,176 \times (PERFOxTIMER) + 0,193 \times (PERFOxCONGE) - 1,021 \times (TIMER) + 0,637 \times (TIMERxTIMER) - 0,706 \times (TIMERxCONGE) - 0,145 \times (TIMERxTCONG) - 2,238 \times (CONGE) - 0,711 \times (TCONG) \quad \text{eq. 8}$$

onde: TIPOF é o tipo de fosfato, PERFO é o percentual de fosfato, TIMER é o tempo de imersão, CONGE é o tipo de congelamento e TCONG é o tempo de congelamento.

Os resultados de “rendimento após a cocção” (RACOC) mostraram uma relação significativa com as cinco variáveis independentes, conforme a equação:

$$\begin{aligned} \text{RACOC} = & - 16,622 - 0,255 \times (\text{TIPOF} \times \text{PERFO}) - 0,732 \times (\text{TIPOF} \times \text{CONGE}) - 1,071 \times \\ & (\text{TIPOF} \times \text{TCONG}) + 2,034 \times (\text{PERFO}) - 0,587 \times (\text{PERFO} \times \text{CONGE}) + 0,709 \times \\ & (\text{TIMER} \times \text{TIMER}) + 1,129 \times (\text{TIMER} \times \text{CONGE}) - 1,211 \times (\text{CONGE}) - 0,328 \times \\ & (\text{CONGE} \times \text{TCONG}) + 0,867 \times (\text{TCONG}) \end{aligned} \quad \text{eq. 9}$$

onde: TIPOF é o tipo de fosfato, PERFO é o percentual de fosfato, TIMER é o tempo de imersão, CONGE é o tipo de congelamento e TCONG é o tempo de congelamento.

O RAD e RACOC estão relacionados com a capacidade de retenção de água do músculo do camarão (uso de fosfato) e a formação de cristais de gelo intramuscular durante o congelamento (tipo de congelamento) e esses fatores estão em concordância com a equação 9 e 10.

Os resultados de “rendimento global” (RGLOB) também mostraram relação significativa com as cinco variáveis independentes contempladas no estudo, conforme a equação:

$$\begin{aligned} \text{REGLOB} = & - 26,177 + 4,181 \times (\text{TIPOF}) + 0,748 \times (\text{TIPOF} \times \text{CONGE}) - 1,543 \times \\ & (\text{TIPOF} \times \text{TCONG}) + 5,322 \times (\text{PERFO}) - 0,435 \times (\text{PERFO} \times \text{CONGE}) + 1,916 \times \\ & (\text{TIMER} \times \text{TIMER}) + 0,909 \times (\text{TIMER} \times \text{CONGE}) - 4,905 \times (\text{CONGE}) - 0,381 \times \\ & (\text{CONGE} \times \text{TCONG}) + 1,128 \times (\text{TCONG}) \end{aligned} \quad \text{eq. 10}$$

onde: TIPOF é o tipo de fosfato, PERFO é o percentual de fosfato, TIMER é o tempo de imersão, CONGE é o tipo de congelamento e TCONG é o tempo de congelamento.

Com relação ao RGLOB, esse é o somatório de todos os rendimentos, ou seja, acumulando o efeito de todas as variáveis que possuem influência ao longo do processo.

### 6.3 Aplicação da ferramenta “SOLVER”

Através da utilização das equações geradas na análise de regressão múltipla, descritas no item 6.2, juntamente com a aplicação da ferramenta *Solver*, foi possível encontrar o ajuste ótimo do rendimento global (RGLOB) considerando cada uma das alternativas de imersão (água, TPF e Blend). Os resultados da otimização aparecem na Tabela 21.

**Tabela 21**

**Dados otimizados utilizando a ferramenta *Solver***

	<b>Tipo</b>	<b>Perf</b>	<b>Time</b>	<b>Cong</b>	<b>Tcong</b>	<b>RGlob</b>
Água	-1,5	-1,5	1,50	-1	1	-28,27
	Água	0,0	120,0	N2	4,0	
TPF	1,15	1,5	1,50	-1	-1	-5,46
	TPF	5,0	120,0	N2	1,0	
Blend	1,5	1,5	1,50	-1	-1	-3,72
	BLEND	5,0	120,0	N2	1,0	

Fonte: elaborada pelo autor

Pode-se observar que o melhor rendimento do processo para cada solução obtido pelo *Solver*, foi o camarão imerso em solução de *Blend* (5%) por 120 minutos e congelado posteriormente com N<sub>2</sub> (-192°C) por 1 minuto, seguido do camarão

imerso em solução de Tripolifosfato de sódio (TPF – 5%) por 120 minutos e congelado posteriormente com N<sub>2</sub> (-192°C) por 1 minuto.

O melhor rendimento teórico para o controle (água) foi o camarão imerso em água por 120 minutos e congelado posteriormente com N<sub>2</sub> (-192°C) por 4 minutos. Para obter um critério mais completo de comparação, decidiu-se também verificar, na prática, o rendimento do camarão imerso em água por 120 minutos e congelado posteriormente com N<sub>2</sub> (-192°C) por 1 minuto. A tabela 22 apresenta um resumo dos novos ensaios que foram executados, contemplando os controles (imersão em água) e as soluções ótimas utilizando TPF e Blend.

**Tabela 22**

**Ensaio contemplados após o estudo de otimização**

<b>N°</b>	<b>Tipo</b>	<b>% F</b>	<b>T. I.</b>	<b>Cong.</b>	<b>T (min.)</b>
1	Água	0	120	N2	1
2	Água	0	120	N2	1
3	Água	0	120	N2	1
4	Água	0	120	N2	4
5	Água	0	120	N2	4
6	Água	0	120	N2	4
7	TPF	5	120	N2	1
8	TPF	5	120	N2	1
9	TPF	5	120	N2	1
10	Blend	5	120	N2	1
11	Blend	5	120	N2	1
12	Blend	5	120	N2	1

Fonte: elaborada pelo autor

#### **6.4 Rendimentos após a otimização**

Segundo Garrido e Otwell (2004), os processadores de camarão devem verificar a influência de diversos tipos de fosfatos numa única espécie de camarão

que estão trabalhando, pois o desempenho desse aditivo pode variar para diferentes tipos de produtos e espécies de camarão. Os estudos devem ser conduzidos para comparação dos rendimentos após o tratamento, descongelamento e cocção.

Os resultados dos rendimentos após a otimização estão apresentados na Tabela 23 e mostram valores próximos aos rendimentos teóricos previstos pelas equações de regressão (Tabela 21).

**Tabela 23**

**Rendimentos obtidos nos ensaios após a otimização (Média ± Desvio Padrão)**

Tratamentos Rendimentos	A-0-120-N <sub>2</sub> -1	A-0-120-N <sub>2</sub> -4	TPF-5-120-N <sub>2</sub> -1	Blend-5-120-N <sub>2</sub> -1
	<b>RAI</b>	3,22 ± 0,27	3,44 ± 0,50	7,22 ± 0,27
<b>RAC</b>	-1,40 ± 0,49	-0,97 ± 0,35	-2,18 ± 0,52	-1,63 ± 0,31
<b>RAG</b>	15,50 ± 0,59	14,97 ± 0,42	15,04 ± 0,35	15,25 ± 0,34
<b>RA15</b>	-0,19 ± 0,46	-0,09 ± 0,23	-0,09 ± 0,22	-0,09 ± 0,22
<b>RAD</b>	-15,50 ± 0,30	-14,21 ± 0,25	-2,86 ± 0,52	-1,87 ± 0,56
<b>RACCOC</b>	-25,32 ± 0,70	-15,30 ± 0,25	-9,05 ± 0,25	-7,61 ± 0,37
<b>RGLOB</b>	-45,72 ± 1,33	-34,33 ± 0,62	-7,92 ± 0,49	-2,98 ± 0,58
<b>RGLOB (Solver)</b>	–	- 28,27	- 5,46	- 3,72

Obs.: Valores positivos e negativos representam, respectivamente, ganho e perda no rendimento  
Fonte: elaborada pelo autor

De acordo com Tenhet *et al.* (1981a; 1981b), dentre as vantagens do uso de polifosfatos, as principais são: a diminuição de perda de peso durante a estocagem, diminuição da perda do exsudado (*drip loss*) e diminuição da perda de peso durante o cozimento. Conforme verificado na Tabela 23 e 24, os tratamentos com fosfato (TPF e Blend) mostraram-se eficazes na diminuição da perda do exsudado (*drip loss*) no descongelamento e na cocção, quando comparado com os controles (imersos em água).

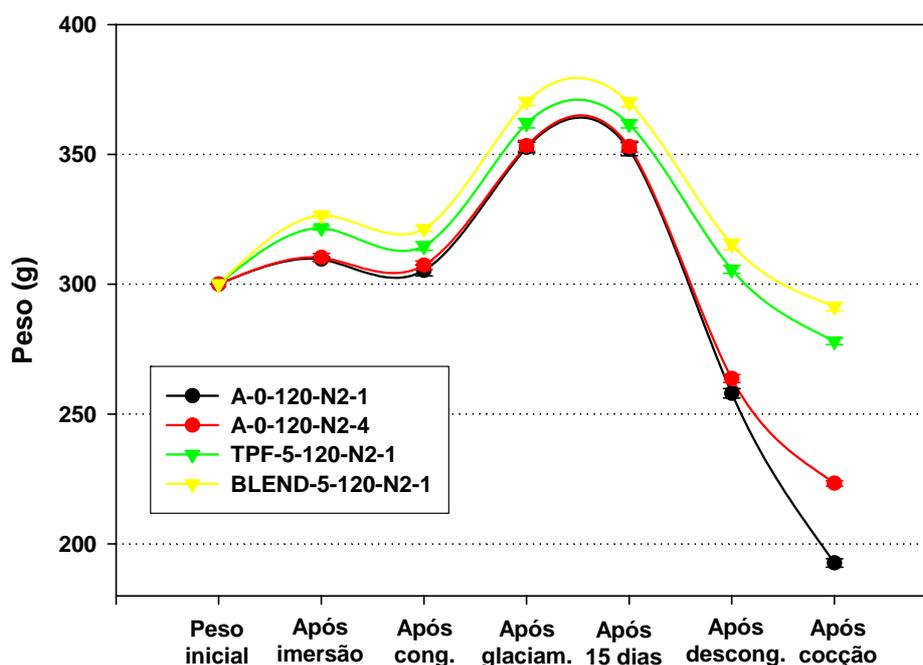
Segundo Murakami (1994), o camarão comercial (congelado e sem tratamento com fosfato) continua a perder peso (perda de 15,6%) durante o cozimento (4 min.), no entanto, retém a sua integridade muscular. Esse percentual está próximo ao encontrado no presente trabalho (Tabela 23).

Thorarinsdottir *et al* (2004) demonstraram que o bacalhau tratado com fosfato tem um ganho de peso em torno de 5 a 7,6%, o qual corrobora estudos preliminares que indicavam um aumento da retenção de água e do rendimento de pescados tratados com fosfato.

Comparando esses dados com os da Tabela 23, observa-se que as amostras de camarão tratadas com fosfato também tiveram um aumento de peso, indicando que houve um aumento da retenção de água intramuscular.

Os mesmos autores verificaram um forte efeito dos fosfatos no rendimento após o descongelamento e cocção, e uma baixa perda de líquido (*drip loss*), sugerindo que os fosfatos podem estar envolvidos com a crioproteção das proteínas durante o processo de congelamento.

Muitos fosfatos têm desempenho semelhante imediatamente após o tratamento, no entanto, o que distingue um bom fosfato é sua habilidade em reter umidade, assim como a aparência do produto após o armazenamento congelado e após o descongelamento e cocção (GARRIDO; OTWELL, 2004).



**FIGURA 24:** Peso do camarão durante o processo de imersão, congelamento, descongelamento e cocção (após a otimização). Fonte: elaborada pelo autor

Os resultados da Figura 24 estão de acordo com as considerações de Garrido e Otwell (2004), de que o efeito do tipo do fosfato logo após a imersão tem a mesma tendência na retenção de água. No entanto, após o descongelamento e cocção, a retenção de água permaneceu constante, sendo que o tripolifosfato teve um rendimento menor quando comparado com o *blend* de fosfato. Isso pode ser explicado pela composição desse *blend*, o que demonstra que outros componentes presentes nessa mistura (Tripolifosfato de Sódio, NaCl e Tetrapirofosfato de Sódio) podem melhorar a resposta comparada ao tripolifosfato.

Em outro estudo, Garrido (2005) demonstrou que o camarão descascado e desveinado, após imersão em fosfato (2 a 4%) por 30 minutos a 2 horas, numa temperatura inferior a 4°C, teve um aumento de peso de 5 a 8%.

Vale mencionar que alguns estudos demonstraram o efeito sinérgico da combinação de sal e fosfato no processamento do pescado, indicando uma melhora na retenção de água e, conseqüentemente, na qualidade sensorial do produto (LAMPILA, 1993).

É interessante notar que, uma vez que o camarão tem a tendência de perder água desde a captura até o processamento, no momento em que o mesmo entra em contato com água, o tecido muscular acaba se hidratando, mantendo a mesma tendência do camarão imerso em solução de fosfato. Porém, após o descongelamento e, principalmente, após a cocção, essa água se perde, mostrando que o uso do fosfato é importante na manutenção da qualidade sensorial do produto.

Estudando o efeito de fosfato em filé de congrio rosa (*Genypterus brasiliensis*), Rodrigues (2005) encontrou, para água (controle), TPF (concentração de 5% por 60 min.) e *Blend* (concentração de 10% por 30 min.), um rendimento após a cocção de -22,04%, -15,15% e -8,98%, respectivamente. Pode-se notar que, mesmo não utilizando o sistema de congelamento criogênico (N<sub>2</sub>) a autora pôde, através do congelamento em ultrafreezer (-30°C), verificar um ótimo comportamento do fosfato na retenção de água em filés de peixe após a cocção. As perdas foram bem menores quando comparadas com o tratamento controle.

Já, Rech (2005), trabalhando nas mesmas condições de Rodrigues (2005), porém com mexilhão (*Perna perna*), obteve resultados melhores no rendimento global após a cocção: -24,77 (Água – Controle), -8,89% (TPF) e -1,97% (*Blend*), mostrando novamente a eficácia desse aditivo.

## 6.5 Perda por gotejamento (*Drip loss*)

Segundo Erdogdu *et al.* (2004), a imersão do camarão em soluções de fosfato pode ser utilizada como meio de prevenir uma grande perda de rendimento relacionada ao cozimento.

**Tabela 24**  
**Perda por gotejamento (*Drip loss*)**

Tratamentos	<i>Drip loss</i> (%)	
	Após Descongelamento	Após Cocção
<b>A-0-120-N<sub>2</sub>-1</b>	18,35 ± 0,42	33,92 ± 1,25
<b>A-0-120-N<sub>2</sub>-4</b>	16,56 ± 0,33	18,06 ± 0,35
<b>TPF-5-120-N<sub>2</sub>-1</b>	2,95 ± 0,56	9,95 ± 0,30
<b>Blend-5-120-N<sub>2</sub>-1</b>	1,91 ± 0,58	8,24 ± 0,44

Fonte: Elaborada pelo autor

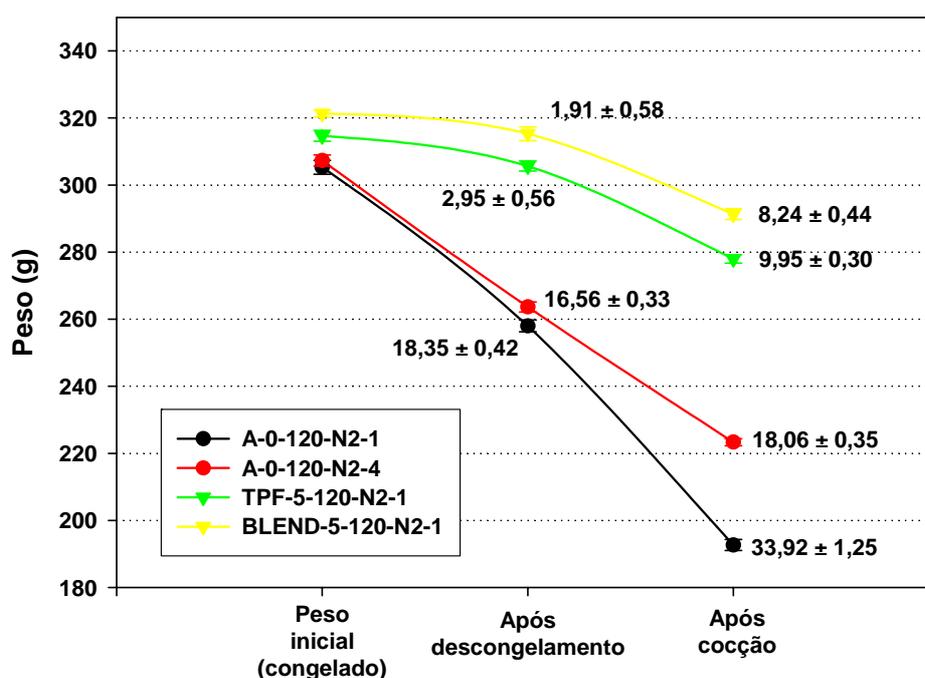
Os dados da tabela 24 demonstram que, após a cocção, as menores perdas por gotejamento (*drip loss*) foram obtidas nos camarões tratados com fosfato.

Esses dados também estão de acordo com os estudos de Rippen *et al.* (1993) e Ünal *et al.* (2004), os quais mostraram que os polifosfatos controlam a perda de sucos naturais no descongelamento e no cozimento, pelo aumento da capacidade de retenção de água.

Chen e Pan (1997) estabeleceram para tilápias uma relação entre a velocidade de congelamento e o espaço extracelular, onde a maior taxa de congelamento resultava num menor e mais uniforme espaço extracelular imediatamente após o congelamento. Conseqüentemente, apenas pequenos cristais

de gelo eram formados e, durante o descongelamento, pouca perda do exsudado (*drip loss*) era verificada.

Comparando-se o congelamento da amostra controle com N<sub>2</sub> por 1 e 4 minutos, pôde-se verificar que a melhor velocidade de congelamento foi aquela associada ao congelamento por 4 minutos, pois teve a menor perda de exsudado (Figura 25). No entanto, quando se utilizou o aditivo fosfato (TPF e *Blend*) essa maior perda do exsudado frente ao congelamento com N<sub>2</sub> por 1 minuto foi minimizada (diminuída).



**FIGURA 25:** Perda do exsudado - *Drip loss* (%) após o descongelamento e a cocção.  
Fonte: elaborada pelo autor

Lampila (1992; 1993) demonstrou que o camarão tratado com blend (imersão em solução 4% por 4 min) de fosfato (Tripolifosfato e Hexametáfosfato), congelado e estocado a -26°C por duas semanas, perdeu, após o descongelamento e cocção (4 min/100°C), 19,8% do peso, enquanto que o controle perdeu 25,3%.

Na Figura 25, observa-se que o camarão deste experimento tratado com blend de fosfato (imersão em solução 5% por 120 min) congelado e estocado a  $-30^{\circ}\text{C}$  por 15 dias, perdeu, após o descongelamento e cocção, 8,24% do peso (sendo 33,9% para o controle), praticamente a metade do que Lampila (1992) encontrou. Apesar de os tratamentos serem diferentes (% de fosfato e tipo de *blend*), a tendência foi a mesma, ou seja, houve uma maior retenção de água no produto.

### **6.6 Percentual de umidade no camarão (congelado e descongelado)**

Otwell (1993) reporta que o conteúdo de umidade em camarão varia de 71,8% a 87%, de acordo com as variações naturais de espécies, época do ano, tamanho, estágio de muda, tipo de cultivo (carcinocultura), diferenças no manuseio, processamento e erros analíticos. O congelamento e cocção podem diminuir o conteúdo de umidade no camarão até afetar a aceitabilidade pelo consumidor.

Outros estudos (APPLEWHITE; OTWELL; GARRIDO, 1993) demonstraram que o consumidor prefere o camarão cozido com alto conteúdo de umidade. Baseado em outras afirmações da literatura (FDA, 1993), observa-se que o tripolifosfato de sódio é um aditivo da família dos fosfatos utilizado na indústria do pescado com a função umectante, ou seja, substância que mantém a umidade no produto.

Pode-se observar na Figura 26 que há uma maior retenção de água no camarão após a imersão em TPF e *Blend*, quando comparados com as amostras

não tratadas, comprovando essa habilidade do fosfato em manter a umidade do produto, mesmo após o descongelamento.

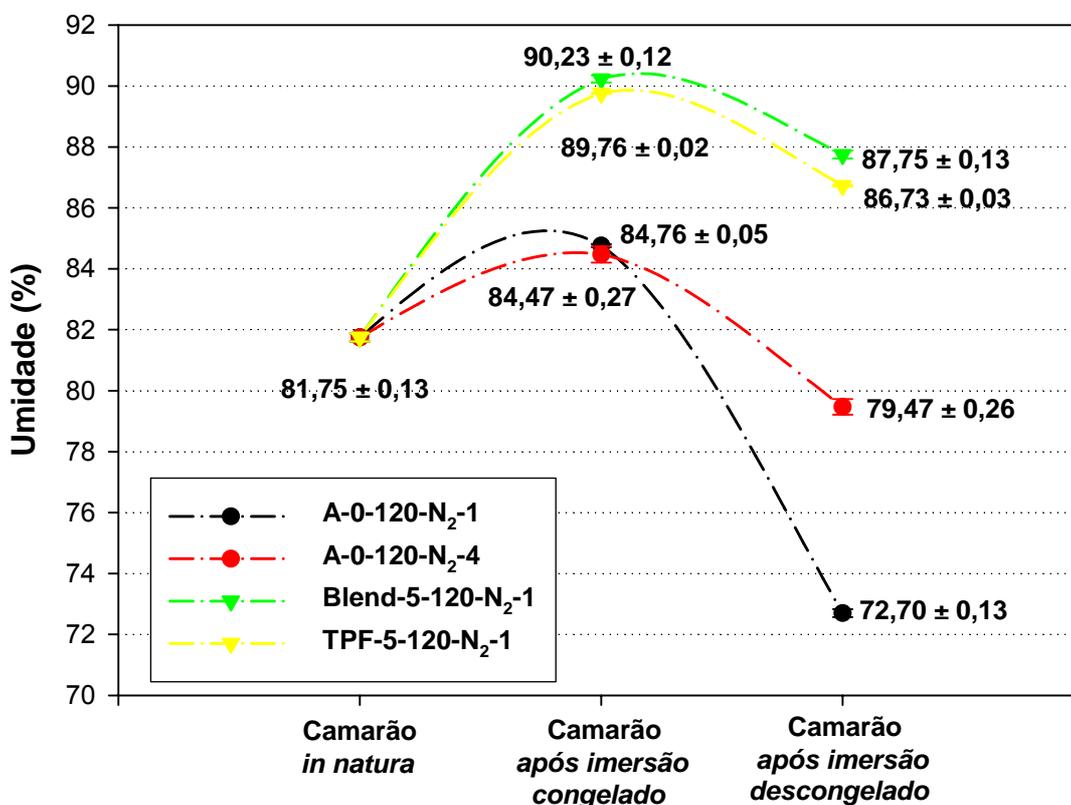


FIGURA 26: Umidade no camarão após a imersão (água e fosfato), após o congelamento (N<sub>2</sub> líquido e Girofreezer) e descongelamento.

Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com Lampila (1992), normalmente é esperado um conteúdo de umidade do pescado comercial inferior a 80%. Qualquer valor superior pode indicar um pré-tratamento desse pescado.

Garrido (2005) demonstrou que o camarão após imersão numa solução de 2% de fosfato por 20 minutos atinge níveis de 83% de umidade após o congelamento e níveis de 81% de umidade após a cocção. Na Figura 27, podem-se observar valores superiores ao encontrado por essa pesquisadora, no entanto, o percentual de fosfato e o tempo de imersão utilizados foram maiores.

Na Figura 26, observa-se que as amostras não-tratadas permaneceram com o conteúdo de umidade abaixo de 80%, enquanto que as tratadas com fosfato estavam acima desse percentual, o que corrobora a afirmação de Lampila (1992).

Utilizando fosfato (TPF e *Blend*) antes do congelamento, em ambos os tipos de congelamento o percentual de umidade permaneceu acima (para TPF e *Blend*) do percentual da matéria-prima *in natura*. Contudo, também houve perda de umidade após o descongelamento, porém valores inferiores aos observados no produto sem tratamento, indicando que o uso do aditivo favoreceu a retenção de água no produto.

Rodrigues (2005) encontrou uma queda de 12% do teor de umidade após a cocção nas amostras de filé de congrio rosa tratadas com TPF (concentração de 5%) e de 4% nas amostras tratadas com *Blend* (concentração de 10%), mostrando que a ação do blend foi mais eficaz na retenção de umidade após a cocção.

A mesma tendência, porém em menor proporção, foi observada nos experimentos de Rech (2005), trabalhando nas mesmas condições de Rodrigues (2005), mas com o mexilhão, onde obteve-se uma queda de 0,82% (TPF na concentração de 5%) e de 0,3% (*Blend* na concentração de 10%). De qualquer forma, nessa espécie pôde-se verificar a ação do fosfato na retenção de água, mesmo após a cocção.

Garrido e Otwell (2004) e Garrido (2005) tentaram padronizar a diferença entre o camarão sem casca tratado do não tratado com fosfato e chegaram à seguinte conclusão: os níveis de fósforo total superiores a 250 mg/100g camarão (ou 570 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100g) e o conteúdo de umidade superiores a 82% podem indicar um tratamento do produto com fosfato.

Esses dados não podem ser considerados como uma “legislação”, porém auxiliam como um indicador de monitoramento a nível comercial, mas não pode ser aplicada para todas as espécies de camarão.

A “Southeastern Fisheries Association”, Florida/EUA (SFA, 2004) aplica essa padronização como guia comercial, e publica a seguinte proporção de umidade e fósforo total em camarão descascado e desveinado:

Umidade (%)	Fósforo Total (mg/100g camarão)	Rotulagem	Comentários
80-85	≤ 250 (570 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100g)	Camarão	–
> 82	> 250 (570 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100g)	–	Provável aplicação de fosfato
82-85	> 250 (570 mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100g)	Camarão, suco natural retido	–
>85	–	Camarão, água adicionada	–

Comparando esses dados com os obtidos no presente trabalho, pode-se dizer que todas as amostras tratadas com fosfato (TPF e Blend) encaixam-se dentro desse limite, pois tiveram seus conteúdos de umidade acima de 85% (Figura 26). Por outro lado, seus níveis de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ficaram um pouco abaixo (Figura 28), mas como os autores comentaram, esses dados servem apenas como indicadores de um tratamento com fosfato.

### 6.7 Percentual de proteína no camarão (congelado e descong.) após imersão

Petrovic, Grujic e Petrovic (1993) afirmam que a qualidade de produtos cárneos congelados é afetada pela perda de umidade durante o congelamento, ocorrendo decréscimo da suculência e outras alterações que acontecem devido à desnaturação protéica.

No entanto, os níveis protéicos não foram diminuídos demonstrando que o sistema de congelamento utilizado não alterou o conteúdo protéico, provavelmente pela ação crioprotetora do fosfato.

Tabela 25

Percentual de proteína no camarão após a imersão (água e fosfato), após o congelamento (N<sub>2</sub> líquido e Girofreezer) e descongelamento.

Tratamentos	Proteína (%)		
	<i>In natura</i>	Congelado	Descongelamento
A-0-120-N <sub>2</sub> -1		12,33 ± 0,13	11,41 ± 0,03
A-0-120-N <sub>2</sub> -4	12,04 ± 0,08	12,41 ± 0,08	11,49 ± 0,03
TPF-5-120-N <sub>2</sub> -1		12,59 ± 0,06	12,44 ± 0,03
Blend-5-120-N <sub>2</sub> -1		12,79 ± 0,08	12,67 ± 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor

Segundo Lampila (1992), os fosfatos asseguram a crioproteção das proteínas do pescado. De acordo com a Tabela 25, pode-se observar que, após a aplicação do fosfato, os percentuais de proteína mantiveram-se altos, mesmo após o descongelamento, mostrando que possivelmente houve uma maior proteção protéica quando comparado com o camarão não tratado.

## 6.8 Percentual de fosfato no camarão após congelamento e descongelamento

Segundo Cui, Cai e Xu (2000), o tripolifosfato de sódio é utilizado como agente melhorador da qualidade do processamento de pescado.

Nos resultados apresentados da Figura 27, pode-se observar que após a imersão do camarão em TPF e *Blend*, há um acréscimo dos níveis de  $P_2O_5$  indicando a eficácia da absorção do aditivo no músculo do camarão.

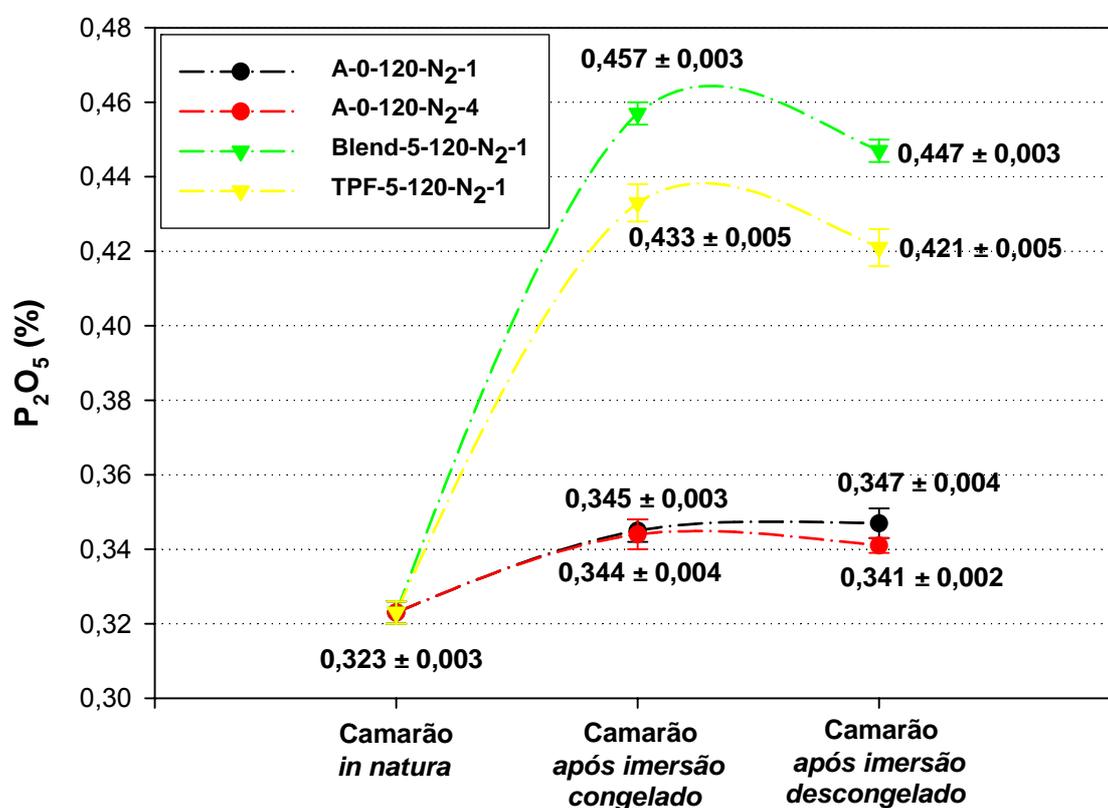


FIGURA 27: Percentual de  $P_2O_5$  no camarão após a imersão (água e fosfato), após o congelamento ( $N_2$  líquido e Girofreezer) e descongelamento.

Essa absorção é verificada também no aumento do conteúdo de umidade (Figura 26) e, conseqüentemente, no aumento do rendimento após a imersão e a retenção da umidade após o descongelamento e cocção.

Os resultados da Figura 27 indicam que as amostras de camarão tratadas com fosfato (TPF e *Blend*) mantiveram-se dentro do limite de 0,5% (expresso em  $P_2O_5$ ) estabelecido pela maioria das legislações internacionais (Tabelas 8, 9, 10, 11, 12 e 13).

Rodrigues (2005) tratando filés de congrio-rosa com os mesmos fosfatos utilizados nessa tese, porém com tempos de imersão diferentes, TPF (5% - 60 min) e *Blend* (10% - 30 min), mostrou que os níveis de  $P_2O_5$  ficaram abaixo do limite de 0,5% permitido na legislação internacional vigente.

O mesmo foi verificado por Rech (2005) tratando o mexilhão pré-cozido e desconchado com TPF (5% - 60 min) e *Blend* (10% - 30 min), onde os níveis de  $P_2O_5$  ficaram abaixo do limite de 0,5% permitido na legislação internacional vigente.

### **6.9 Análise sensorial do camarão não tratado (controle) e do tratado com fosfato (TPF e Blend)**

Segundo Garrido e Otwell (2004), as experiências comerciais e de pesquisa têm demonstrado que os fosfatos podem melhorar a qualidade sensorial do camarão e aumentar a preferência pelo consumidor. Nesses estudos, foi comprovado que os consumidores preferem o camarão tratado adequadamente com fosfato. No entanto, os processadores de camarão devem ter bem claro que o uso inadequado (falta ou excesso) pode acarretar numa aparência pobre, uma textura indesejável e uma rejeição pelo consumidor.

Tabela 26

Média e desvio padrão das notas atribuídas pelos provadores na análise sensorial

Atributos Amostras	APARÊNCIA (n=40)	ODOR (n=40)	SABOR (n=40)	TEXTURA (n=40)	PREFERÊNCIA (n=40)
	MÉDIA±DP	MÉDIA±DP	MÉDIA±DP	MÉDIA±DP	
<b>A-0-120-N<sub>2</sub>-1</b>	5,45±0,39	5,91±0,79	5,55±0,43	5,50±0,75	06 (15%)
<b>A-0-120- N<sub>2</sub>-4</b>	5,61±0,50	5,69±0,54	5,50±0,59	5,94±0,79	07 (17,5%)
<b>BLEND-5-120-N<sub>2</sub>-1</b>	6,91±1,08	6,49±0,80	6,92±0,62	7,89±0,40	15 (37,5%)
<b>TPF-5-120-N<sub>2</sub>-1</b>	6,80±1,05	6,55±0,58	6,56±0,45	7,50±0,41	12 (30%)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em termos gerais, as notas para todos os atributos das amostras tratadas com fosfato (TPF e *Blend*) ficaram acima da nota 6, o que representa uma vantagem quando comparado com as amostras tratadas com água (controle) que tiveram notas médias abaixo de 6 (Tabela 26 – Figura 28). Pode-se concluir que o fosfato reteve, além da umidade, os atributos sensoriais quando comparado com as amostras não tratadas, o que corrobora as afirmações de Garrido e Otwell (2004).

De acordo com o questionamento feito aos provadores sobre a intenção de compra “Qual destas amostras de camarão você compraria para seu consumo pessoal?”, observou-se que 15% preferiu a amostra A-0-120-N<sub>2</sub>-1; 17,5% a amostra A-0-120-N<sub>2</sub>-4; 37,5% a amostra BLEND-5-120-N<sub>2</sub>-1 e 30% a amostra TPF-5-120-N<sub>2</sub>-1.

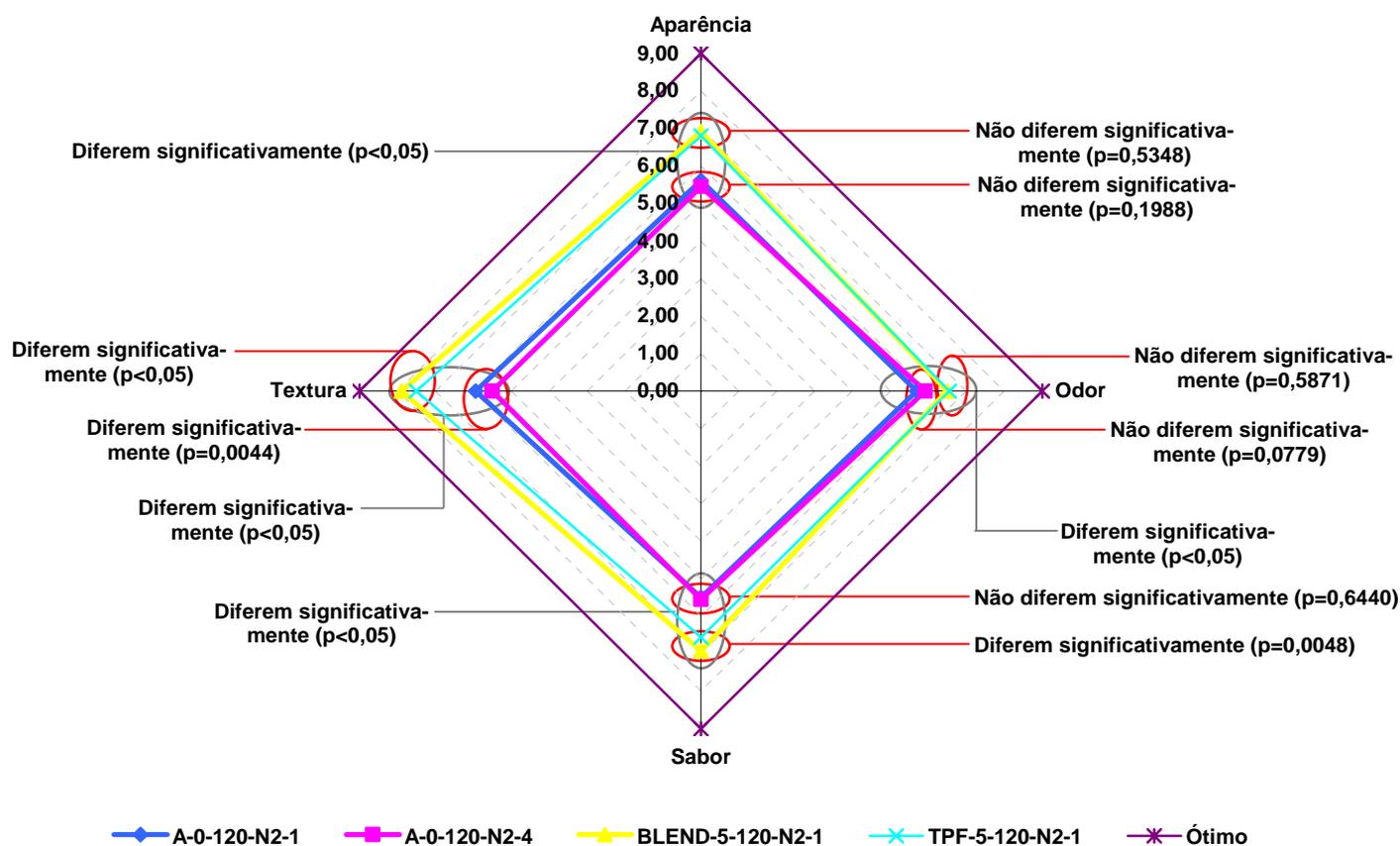


FIGURA 28: Gráfico do Perfil de Características.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

Applewhite; Otwell; Garrido (1993) demonstraram que o consumidor prefere o camarão cozido com alto conteúdo de umidade, pois preferiram significativamente o camarão tratado com fosfato quando comparado com o camarão sem o tratamento com fosfato.

O Blend proporcionou melhores características sensoriais, devido aos componentes presentes nessa mistura de fosfatos e sal (TPF + Tetrapirofosfato de sódio + NaCl). De acordo com Anonymous (1998), o sal pode reter a firmeza,

umidade, aroma e sabor do pescado quando comparado com amostras não tratadas.

Lampila (1993) menciona em seu estudo que o uso de *blends* de fosfato resulta em melhores rendimentos e propriedades sensoriais quando comparados com o uso de apenas um fosfato (TPF).

De acordo com a Figura 28, para o atributo aparência, as amostras tratadas com água não diferiram significativamente entre si, mostrando que, independentemente do tempo de congelamento adotado, nesse experimento, não irá afetar significativamente a aparência do camarão. O mesmo acontece com as amostras tratadas com TPF e *Blend*, e, ainda, o tipo de fosfato não altera a aparência do camarão. Quando comparadas as amostras tratadas com fosfato com as amostras não tratadas (controle), existe diferença significativa entre as médias, mostrando que as amostras tratadas possuem uma melhor aparência.

O mesmo acontece para o atributo odor, onde as amostras tratadas com fosfato e as amostras não tratadas (controle), apresentam diferença significativa entre as médias, mostrando que as amostras tratadas possuem um melhor odor. Isso pode ser explicado pelo efeito do fosfato no camarão, o qual, ao reter mais água, retém a umidade do camarão e conseqüentemente o seu odor.

Para o atributo sabor, observa-se a mesma tendência. As amostras tratadas com fosfato e as amostras não tratadas (controle), diferem significativamente entre si. As amostras tratadas possuem um melhor sabor, o que pode ser explicado

também, pelo efeito do fosfato no camarão, onde ao reter mais água, retém os sucos naturais do camarão e, conseqüentemente, acentua o seu sabor.

O mesmo aconteceu com o atributo textura, visto que, ao reter mais água, o fosfato melhora a textura do camarão, propiciando uma melhor aceitação do produto. Esse atributo foi o que obteve as melhores notas (próximas ao valor máximo de 9), onde o TPF recebeu nota média de  $7,50 \pm 0,41$  enquanto que o Blend recebeu nota de  $7,89 \pm 0,40$ .

Applewhite; Otwell; Garrido (1993) demonstraram que o consumidor prefere o camarão cozido com alto conteúdo de umidade e o uso de fosfato tem contribuído bastante para essa preferência.

Estudos elaborados por Garrido (2005) demonstraram que, na análise sensorial do camarão descascado e desveinado tratado com fosfato, os julgadores categorizaram as amostras tratadas como superiores ao controle (sem fosfato) em todos os atributos sensoriais (textura, sabor, palatabilidade e preferência), porém não houve diferença significativa na aparência. Concluíram que o uso dos fosfatos resulta num melhor produto que conta com ampla aceitabilidade por parte dos consumidores e compradores de camarão.

Pode-se dizer que o sensorial conduzido no escopo desta tese confirma que o consumidor prefere um camarão mais suculento, o qual foi evidenciado na textura do produto cozido.

**Tabela 27**  
**Comentários dos provadores**

<b>Amostras</b>	<b>Comentários</b>
A-0-120-N <sub>2</sub> -1	A aparência é muito ruim
A-0-120-N <sub>2</sub> -4	A aparência não me atrai (muito esbranquiçado)
TPF-5-120-N <sub>2</sub> -1	A aparência e o sabor foram muito bons e os demais atributos ficaram no extrato médio superior; Foi a amostra mais saborosa quando degustada sobre todos os aspectos e com aparência melhor; Tem a melhor combinação dos atributos analisados; O sabor me agradou bastante, apesar da aparência não ser muito boa.
Blend-5-120-N <sub>2</sub> -1	Mais sabor; Sabor mais intenso e boa textura; Foi a amostra que apresentou o melhor sabor e a melhor textura; A textura está ótima, bem suculenta; Todos os atributos estavam muito bons; Tem o sabor e a aparência mais agradáveis; Tem a melhor textura e sabor mais intenso; O único com sabor agradável.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Tabela 27, pode-se verificar que os comentários dos painelistas foram mais voltados aos camarões tratados com fosfato. Tanto o sabor como a aparência e textura tiveram favoráveis comentários em ambos tratamentos (TPF e *Blend*), apesar de os comentários serem, em alguns casos, favoráveis ao *Blend*.

## **CAPÍTULO 7**

### **COMENTÁRIOS FINAIS**

Esta tese abordou o processo do congelamento do camarão utilizado na indústria do pescado, contemplando o sistema composto de túnel de congelamento helicoidal (congelamento IQF) e o congelamento criogênico (congelamento IQF – com N<sub>2</sub> líquido). Paralelamente, foi estudado o efeito do fosfato (e seus derivados), que podem ser aplicados antes do processo de congelamento, visando melhorar a qualidade sensorial do camarão. O objetivo geral da tese foi a otimização do processo de congelamento do camarão, incluindo a modelagem do efeito das principais variáveis que afetam o rendimento e a qualidade do produto final.

Inicialmente foi feito um levantamento da capacidade tecnológica das empresas de pescado do Rio Grande do Sul, o qual revelou que o setor demonstra tendência na diversificação de produtos, embora existam outras prioridades, como a atualização tecnológica da cadeia do frio. A tecnologia adotada na cadeia do frio é madura e amplamente difundida, mas a maioria das empresas não possui diferencial significativo em máquinas e equipamentos, com exceção das empresas direcionadas ao mercado internacional, as quais utilizam sistemas de congelamento rápido (IQF), seja através de girofreezer ou sistema criogênico (N<sub>2</sub> líquido). Observou-se que, à medida que forem sendo introduzidas melhorias tecnológicas, será possível incrementar a oferta de produtos com melhor qualidade, mas isso constitui um grande desafio para esse setor.

Num segundo momento, foi apresentada uma revisão referente à utilização do aditivo fosfato em pescado, demonstrando a importância de aproveitar esse insumo para agregar valor ao produto final. Sabe-se que, após a morte, o pescado em poucos dias tende a perder até 80% da capacidade de retenção de água, empobrecendo suas qualidades sensoriais. Desse modo, as empresas processadoras de pescado têm a grande preocupação de reter essa água, desde a captura até o processamento, primeiro por razões econômicas e, segundo, por agregar valor ao produto final.

Dentre as preocupações existentes na literatura, enfatiza-se a perda excessiva de água, que pode gerar uma grande insatisfação por parte dos consumidores, principalmente pela redução do tamanho do camarão após a cocção e pela perda dos atributos sensoriais (suculência, textura, sabor e cor), o que deixa o camarão menos atrativo.

A revisão bibliográfica também contemplou os sistemas de congelamentos utilizados na indústria de pescado e os principais problemas decorrentes do congelamento. Através do levantamento do estado da arte, foi possível verificar que os melhores resultados em termos de qualidade do produto final foram os sistemas de congelamento rápido (IQF – Girofreezer e N<sub>2</sub> Líquido), que garantem um produto final com boas características sensoriais.

As etapas subseqüentes do trabalho contemplaram, inicialmente, a identificação de parâmetros do processo de congelamento do camarão, onde se procurou avaliar as principais variáveis que poderiam alterar o processo de

congelamento e a aplicação do aditivo fosfato. Identificados esses parâmetros (tipo de fosfato, concentração de fosfato, tempo de imersão no fosfato, tipo de congelamento, tempo de congelamento, temperatura e tempo de descongelamento e cocção), foi elaborado um planejamento experimental (projeto fatorial fracionado) composto de 52 ensaios. Após a realização do experimento, foi possível obter dados para os cálculos de rendimento em cada etapa estudada (imersão em soluções de fosfato, congelamento, descongelamento e cocção). Para melhorar a precisão das análises estatísticas, cada ensaio foi realizado em triplicata.

Os resultados do experimento foram analisados em função do rendimento do processo, através da regressão múltipla, utilizada para modelar a relação entre os parâmetros estudados e os diversos rendimentos mencionados anteriormente. Utilizando a ferramenta **Solver** do Excel, em conjunto com as equações geradas pela regressão múltipla, pôde-se determinar o ajuste ótimo dos fatores controláveis, o qual, posteriormente, foi testado para validação dos resultados.

A validação envolveu a realização de novos ensaios, onde foram calculados os rendimentos em cada etapa do processamento (rendimentos após a imersão em água, fosfato ou *blend*, após o congelamento, após o glaciamento, após o armazenamento congelado por 15 dias, após o descongelamento, após a cocção e o rendimento global) e, complementarmente, as amostras dos camarões foram retiradas e utilizadas para as análises químicas (umidade, proteína e fosfato) e sensoriais (textura, sabor, palatabilidade e preferência).

## 7.1. Conclusões

Baseado nos resultados do experimento, foi possível concluir que o uso de congelamento rápido utilizando N<sub>2</sub> líquido melhorou o rendimento do processo (-32,3%), quando comparado ao obtido com o congelamento utilizando girofreezer (-43,5%). Acredita-se que o melhor rendimento obtido com o N<sub>2</sub> é devido ao congelamento rápido e a baixa temperatura utilizada do N<sub>2</sub> líquido.

Além disso, observou-se que o uso de fosfato (TPF ou *Blend*) antes do processo de congelamento garantiu uma maior retenção de água durante o descongelamento e após a cocção, aumentando o rendimento do processo. A retenção de água obtida após a imersão com TPF e *Blend* foi respectivamente de 5,3% e 6,7%, enquanto que sem o uso do fosfato, a retenção esteve próxima de 2,3%. A maior retenção de água obtida com o uso do *Blend* é devida à presença de outros componentes na mistura, (Tripolifosfato de Sódio, NaCl e Tetrapirofosfato de Sódio), os quais podem melhorar a resposta comparada ao uso isolado do tripolifosfato.

Os tratamentos com fosfato (TPF e *Blend*) mostraram-se eficazes na diminuição da perda do exsudado (*drip loss*) no descongelamento (-2,86% e -1,87%, respectivamente) quando comparado com as amostras que não utilizaram o fosfato. (-15,5%). O mesmo foi observado na cocção, onde os tratamentos com TPF e *Blend* revelaram rendimentos de -9,05% e -7,61%, respectivamente, enquanto o rendimento obtido com o controle (amostras que não utilizaram o fosfato) foi de -25,3%. Um forte efeito dos fosfatos no rendimento após o descongelamento e

coção, e uma baixa perda de líquido (*drip loss*), sugere que os fosfatos podem estar envolvidos, também, com a crioproteção das proteínas durante o processo de congelamento, garantindo a baixa perda de água.

As concentrações de fosfato e o tempo de imersão do camarão utilizadas nesse trabalho garantiram que os níveis residuais de fosfatos ficassem abaixo do limite 0,5% estabelecido pela legislação internacional, garantindo que a retenção de água não leva à fraude econômica, além de promover um aumento da qualidade sensorial do produto.

De acordo com o teor de umidade nas amostras pôde-se verificar que há uma maior retenção de água no camarão após a imersão em TPF e Blend, quando comparados com as amostras não tratadas, comprovando essa habilidade do fosfato em manter a umidade do produto, mesmo após o descongelamento.

Na análise sensorial as notas para todos os atributos das amostras tratadas com fosfato (TPF e *Blend*) ficaram acima da nota 6 (em uma escala de 1 a 9), o que representa uma vantagem quando comparado com as amostras tratadas com água (controle), que tiveram notas médias abaixo de 6.

Pode-se concluir que o fosfato reteve, além da umidade, os atributos sensoriais. O *Blend* proporcionou melhores características sensoriais, devido aos componentes presentes nessa mistura de fosfatos e sal (TPF + Tetrapirofosfato de sódio + NaCl).

Observou-se que 15% dos provadores preferiram a amostra controle (sem aplicação de fosfato congelado por 1 minuto); 17,5% a amostra controle (sem aplicação de fosfato congelado por 4 minutos); 37,5% a amostra tratada com *Blend* e 30% a amostra tratada com TPF. Os provadores categorizaram as amostras tratadas como superiores ao controle (sem fosfato) em todos os atributos sensoriais (textura, sabor, palatabilidade e preferência).

Pode-se dizer que a análise sensorial conduzida no escopo desta tese confirma que o uso dos fosfatos resulta em um produto final superior, que conta com ampla aceitabilidade por parte dos provadores, que preferem um camarão mais suculento, o que foi evidenciado na textura do produto cozido.

## **7.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Enquanto primeira sugestão para trabalhos futuros, seria importante investigar o comportamento de outros espécimes de camarão no congelamento, principalmente os camarões de cativeiros, hoje voltados para exportação.

Outro item que demanda pesquisa é a utilização de sistemas criomecânicos no congelamento de camarão, visando a diminuição de custos. Essas pesquisas poderiam ajudar a entender melhor a relação que existe entre a formação de cristais de gelo e a perda de exsudado após o descongelamento e após a cocção.

Finalmente, sugere-se a elaboração de estudos que contemplem a utilização de outras misturas (*blends*) de fosfatos em camarão. Essas misturas têm demonstrado excelente desempenho, mas a literatura contém poucos resultados em relação a esse tópico, e trabalhos experimentais seriam de grande interesse para a indústria do pescado.

## REFERÊNCIAS

ABCC – Associação Brasileira de Criadores de Camarão. ***Mercados e marketing de Produtos de camarão com Valor Agregado – Uma Perspectiva Global***. Recife: ABCC, 2003. 101p.

AGNELLI, M. E.; MASCHERONI, R. H. Cryomechanical freezing. A model for the heat transfer process. ***Journal of Food Engineering***, 47: 263-270, 2001.

AGNELLI, M. E.; MASCHERONI, R. H. Quality evaluation of foodstuffs frozen in a cryomechanical freezer. ***Journal of Food Engineering***, 47: 257-263, 2002.

AITKEN, A. Polyphosphates in fish processing. ***Torry Advisory Note***, n° 31, 4 p., 2001.

AMARANTE, A. ; LANOISELLÉ, J. L. Heat transfer coefficients measurement in industrial freezing equipment by using heat flux sensors. ***Journal of Food Engineering***, 66(3): 377-386, 2005.

ANONYMOUS. New freezing technology “Cuts Costs, Raises Quality”. ***Frozen Food Age***, August, p. 32, 1996.

\_\_\_\_\_. New freezing process improves fish textures, taste. ***Frozen Food Age***, May, p. 58, 1998.

AOAC - ***Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists***, 16th ed, vol. II, chap. 35, Arlington, USA, p. 1-30, 1995.

APPLEWHITE, L. A.; OTWELL, W. S.; GARRIDO, L. Consumer evaluations of phosphated shrimp and scallops. In: ***Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas***. Virginia (USA): p. 101-106, 1993.

ARCHER, D. L. Freezing: an underutilized food safety technology? *International Journal of Food Microbiology*, 90: 127-138, 2004.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. *Fundamentos de tecnologia de alimentos*. São Paulo: Atheneu, v. 3, 1998, p.63-82.

BAVOTA, M. F. In fresh, add frozen. *Frozen Food Age*, November, p. 24-25, 2001.

BEVILACQUA, M.; D'AMORE, A.; POLONARA, F. A multi-criteria decision approach to choosing the optimal blanching-freezing system. *Journal of Food Engineering*, 63: 253-263, 2004.

BOTA, J. R.; CAHILL, F. M. Moisture content of scallop meat: Effect of species, time of season and method of determining "added water". In: *Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas*. Virginia (USA): p. 43-50, 1993.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *Aprovar a revisão das Tabelas I, III, IV e V referente a Aditivos Intencionais*. Resolução CNS/MS nº 04, de 24 de novembro de 1988.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *"Extensão de uso dos aditivos INS 451i Tripolifosfato de sódio e INS 466 Carboximetilcelulose de sódio como estabilizantes em produtos cárneos"*. Resolução RDC no 179, de 17 de outubro de 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). *Comunica Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos nº 08/69 "Estender o emprego do tripolifosfato para o revestimento externo de pescado congelado (glaciamento) observando os limites constantes da Tabela I do Decreto nº 55.871/65"*. CIRCULAR Nº 13 de 06 de janeiro de 1970.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). *Comunica que dentre outros aspectos, "O tripolifosfato de sódio não deve ser utilizado*

**antes do congelamento. A aplicação deste aditivo somente será autorizada na água de superfície, de acordo com as instruções contidas na Circular DIPOA no. 13/70".** CIRCULAR/GAB/DIPOA/SDA N° 009 de 12 de novembro de 2003.

CAMPAÑONE, L. A.; ROCHE, L. A.; SALVADORI, V. O.; MASCHERONI, R. H. Monitoring of weight losses in meat products during freezing and frozen storage. **Food Science and Technology International**, 8(4): 229-238, 2002.

CAMPAÑONE, L. A.; SALVADORI, V. O.; MASCHERONI, R. H. Weight loss during freezing and storage of unpackaged foods. **Journal of Food Engineering**, 47: 69-79, 2001.

CFIA - Canadian Food Inspection Agency, Animal Products Directorate, Fish, Seafood and Production. **List of Permitted Additives in Fish and Fish Products** (12.05.04). Disponível em: <<http://www.inspection.gc.ca/english/anima/fispoi/product/additi/adde.shtml>> - Acesso em 20.08.04(a).

CFIA - Canadian Food Inspection Agency, Animal Products Directorate, Fish, Seafood and Production. **Guidelines for chemical contaminants and toxins in fish and fish products** (31.03.04). Disponível em: <http://www.inspection.gc.ca/english/anima/fispoi/guide/chme.shtml> - Acesso em 20.08.04(b).

CHEN, Y. L.; PAN, B. S. Morphological changes in tilapia muscle following freezing by airblast and liquid nitrogen methods. **International Journal of Food Science and Technology**, 32: 159-168, 1997.

CHEVALIER, D.; LE BAIL, A.; GHOUL, M. Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part I. Freezing at atmosphere pressure. **Journal of Food Engineering**, 46: 277-285, 2000(a).

CHEVALIER, D.; LE BAIL, A.; GHOUL, M. Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part II. Comparison between freezing at atmosphere pressure and pressure-shift freezing. *Journal of Food Engineering*, 46: 287-293, 2000(b).

CHEVALIER, D.; SIQUEIRA-MUÑOZ, A.; LE BAIL, A.; SIMPSON, B. K.; GHOUL, M. Effect of freezing conditions and storage on ice crystal and drip volume in turbot (*Scophthalmus maximus*). Evaluation of pressure shift freezing vs. air-blast freezing. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 1: 193-201, 2001.

CODEX ALIMENTARIUS – CODEX STAN 190-1995. Norma del Codex para filetes de Pescado congelados rápidamente. Codex Alimentarius – Pescado y productos pesqueros. Roma: FAO/OMS. *Codex Stan 190-1995*, vol. 9A, 2001, p. 3-9.

CODEX ALIMENTARIUS – CODEX STAN 165-1989. Norma del Codex para bloques de filetes de Pescado, carne de pescado picada y mezclas de filetes y de carne de pescado picada congelados rápidamente. Codex Alimentarius – Pescado y productos pesqueros. Roma: FAO/OMS. *Codex Stan 165-1989*, REV. 1-1995, vol. 9A, 2001, p. 11-22.

CODEX ALIMENTARIUS – CODEX STAN 166-1989. Norma del Codex para barritas, porciones y filetes de Pescado empanados o rebozados congelados rápidamente. Codex Alimentarius – Pescado y productos pesqueros. Roma: FAO/OMS. *Codex Stan 166-1989*, REV. 1-1995, vol. 9A, 2001, p. 30-39.

CODEX ALIMENTARIUS – CODEX STAN 92-1981. Norma del Codex para los camarones congelados rápidamente. Codex Alimentarius – Pescado y productos pesqueros. Roma: FAO/OMS. *Codex Stan 92-1981*, REV. 1-1995, vol. 9A, 2001, p. 40-46.

CODEX ALIMENTARIUS – CODEX STAN 95-1981. Norma del Codex para langostas congelados rápidamente. Codex Alimentarius – Pescado y productos pesqueros. Roma: FAO/OMS. *Codex Stan 95-1981*, REV. 1-1995, vol. 9A, 2001, p. 47-54.

CUI, HE; CAI, FA; XU, Q. Determination of tripolyphosphate in frozen cod and scallop adductor by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, 884: 89-92, 2000.

DAL MOLIN, D. C. C.; KULAKOWSKI, M. P.; RIBEIRO, J. L. D. Contribuições ao planejamento de experimentos em projetos de pesquisa de engenharia civil. **Ambiente Construído**. Porto Alegre, 5(2): 37-49, abr./jun., 2005.

DELGADO, A. E.; SUN, D. W. Heat and mass transfer models for predicting freezing processes – a review. **Journal of Food Engineering**, 47: 157-174, 2001.

DETIENNE, N. A.; WICKER, L. Sodium chloride and tripolyphosphate effects on physical and quality characteristics of injected pork loins. **Food Engineering and physical properties**, 64(6): 1042-1047, 1999.

DORE, I. **The new frozen seafood handbook**. New York: An Osprey Book, 1989, 360 p.

DUTCOSKY, S.D. **Análise Sensorial de Alimentos**. Curitiba: Universitária Champagnat, 1996, 123p.

DZIEZAK, J. D. Phosphates improve many foods. **Food Technology**, 80-92, 1990.

ERDOGDU, F.; BALABAN, M. O. Thermal processing effects on the textural attributes of previously frozen shrimp. **Journal of Aquatic Food Product Technology**, 9(4): 61-84, 2000.

ERDOGDU, F.; BALABAN, M. O.; OTWELL, W. S.; GARRIDO, L. Cook-related yield loss for pacific white (*Penaeus vannamei*) shrimp previously treated with phosphates: effects of shrimp size and internal temperature distribution. **Journal of Food Engineering**, 64: 297-300, 2004.

EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE No 95/2/EC of 20 February 1995 on food additives other than colours and sweeteners. Disponível em:

<[http://europa.eu.int/comm/food/fs/sfp/addit\\_flavor/flav11\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sfp/addit_flavor/flav11_en.pdf)> - Acesso em 18.08.04.

FAGAN, J. D.; GORMLEY, T. R.; MHUIRCHEARTAIGH, M. M. U. Effect of modified atmosphere packaging with freeze-chilling on some quality parameters of raw whiting, mackerel and salmon portions. ***Innovative Food Science and Emerging Technologies***, 5: 205-214, 2004.

FDA. U.S. Food and Drug Administration. Is something fishy going on? ***FDA Consumer Magazine***, September 1993 Issue.

FEENEY, R. E.; YEH, Y. Antifreeze proteins: Current status and possible food uses. ***Trends in Food Science & Technology***, 9: 102-106, 1998.

FENNEMA, O. ***Química de los Alimentos***. Zaragoza: Editorial Acribia, 1095 p., 1993.

GARRIDO, L. R. Uso de fosfatos en el procesamiento de pescado y mariscos. In: Workshop "O desenvolvimento sustentável na concepção de produtos na indústria de pescado". São Paulo: SEAFOOD Expo Latin America 2005, 10 de maio de 2005.

GARRIDO, L. R.; OTWELL, M. S. Phosphates 101: Facts behind the myths. ***Personal communication***, 2004.

GARTHWAITE, G.A. Chilling and freezing of fish. In: ***Fish Processing Technology (Hall, G.M. ed.)***. New York: VHC Publishers Inc., chap. 4, p. 89-113, 1992.

GONÇALVES, A. A. Refrigeração: Resfriamento e Congelamento. ***Material Técnico-Científico nº 5, Curso de Especialização em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul***, 9 p., 2003.

GONÇALVES, A. A. Aplicação de fosfatos em pescado: um problema ou uma oportunidade? ***Revista Aqüicultura & Pesca***, nº 3, set., p. 8-24, 2004a.

GONÇALVES, A. A. Los fosfatos en el pescado: ¿fraude económica o mejora de la calidad? **Revista INFOPECA**, n° 20, out/dez, p. 19-28, 2004b.

GONÇALVES, A. A.; RIBEIRO, J. L. D. Restrições existentes na cadeia produtiva do pescado e sua competitividade: diagnóstico das empresas de pescado das cidades de Rio Grande e Pelotas – RS. Capítulo 3, p. 43-64. In: **Ribeiro, J. L. D. & Milan, G. S. eds. “Entrevistas individuais: teoria e aplicações”**. Porto Alegre: FEENG/UFRGS, 2004.

GOULD, G. W. Methods for preservation and extension of shelf life. **International Journal of Food Microbiology**, 33: 51-64, 1996.

GRUJIC, R.; PETROVIC, L.; PIKULA, B.; AMIDZIC, L. Definition of the optimum freezing rate – 1. Investigation of structure and ultrastructure of beef M. longissimus dorsi frozen at different freezing rates. **Meat Science**, 33: 301-318, 1993.

HAMMAMI, C.; RENÉ, F. ; MARIN, M. Process-quality optimization of the vacuum freeze-drying of apple slices by the response surface method. **International Journal of Food Science and Technology**, 34: 145-160, 1999.

HARLOW, J. Sea Scallops: How to avoid getting soaked. Disponível em: <<http://www.sallys-place.com/food/columns/harlow/sea-scallops.htm>> - Acesso em 04.11.05.

HEITKEMPER, D. T.; KAINE, L. A.; JACKSON, D. S.; WOLNIK, K. A. Determination of tripolyphosphate and related hydrolysis products in processed shrimp. In: **Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas**. Virginia (USA): p. 92-100, 1993.

HENSON, L. S.; KOWALEWSKI, K. M. Use of phosphates in seafood. **Infofish International**, 5: 52-54, 1992.

HOSSAIN, M. A.; ALIKHAN, M. A.; ISHIHARA, T.; HARA, K.; OSATOMI, K.; OSAKA, K.; NAZAKI, Y. Effect of proteolytic squid protein hydrolysate on the state of water

and denaturation of lizardfish (*Saurida wanieso*) myofibrillar protein during freezing. ***Innovative Food Science and Emerging Technologies***, 5: 73-79, 2004.

HUAN, Z.; HE, S.; MA, Y. Numerical simulation and analysis for quick-frozen food processing. ***Journal of Food Engineering***, 60: 267-273, 2003.

IAL – Instituto Adolfo Lutz. ***Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz***. 3° Ed., São Paulo, 1985. V. 1 – Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.

IIF – Instituto Internacional del Frio. ***Alimentos congelados – procesado y distribución***. Zaragoza: Acribia, 1990, 184 p.

JOHNSTON, W. A.; NICHOLSON, F.J.; ROGER, A.; STROUD, G.D. Freezing and refrigerated storage in fisheries. ***FAO Fisheries Technical Paper*** N° 340, 109 p., 1994.

KOLBE, E. ***Freezing Technology***. In: Surimi and Surimi Seafood. New York: Marcel Dekker, Inc., chap. 7, p. 167-200, 2000.

KOŁODZIEJSKA, I.; SIKORSKI, Z. E. Inorganic salts and extractability of fresh and frozen fish proteins. ***International Journal of Refrigeration***, 3(3): 151-155, 1980.

LAMPILA, L. E. Functions and uses of phosphates in the seafood industry. ***Journal of Aquatic Food Product Technology***, 1(3/4): 29-41, 1992.

LAMPILA, L. E. Polyphosphates rationale for use and functionality in seafood and seafood products. In: ***Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas***. Virginia (USA): p. 13-20, 1993.

LI, B.; SUN, D. W. Novel methods for rapid freezing and thawing of foods – a review. ***Journal of Food Engineering***, 54: 175-182, 2002.

LICCIARDELLO, J.J. Freezing. In: ***The Seafood Industry (Martin, R.E. & Flick, G. eds.)***. New York: An Osprey Book, chap. 13, p. 205-218, 1990.

LILLFORD, P. J.; HOLT, C. B. Antifreeze proteins. ***Journal of Food Engineering***, 32: 475-482, 1994.

MANTHEY, M.; OEHLENSCHLÄGER, J.; REHBEIN, H. Keeping quality and shelf life of frozen stored battered and unbattered portions cut from fillet blocks of Antarctic fish. ***International Journal of Refrigeration***, 14: 58-64, 1991.

MARTIN, R.E.; FLICK, G. (eds). ***The Seafood Industry***. New York: An Osprey Book, 1990.

MARUJO, R.C. O uso de fosfatos em pescados. In: ***Seminário sobre Controle de Qualidade na Indústria de Pescado (Kai, M. & Ruivo, U.E. coords.)***. São Paulo: Edições Loyola, ITAL, p. 260-264, 1988.

Mc FARLANE, I. ***Automatic control of food manufacturing processes***. Second Edition. London: Blackie Academic and Professional, Second Edition, 245 p., 1992.

MIHORI, T.; WATANABE, H. An on-line method for predicting freezing time using time/temperature data collected in the early stages of freezing. ***Journal of Food Engineering***, 23: 357-373, 1994.

MILES, C. A.; MAYER, Z.; MORLEY, M. J.; HOUSKA, M. Estimating the initial point of foods from composition data. ***International Journal of Food Science and Technology***, 32: 389-400, 1997.

MINATTI, D. A função dos fosfatos nos produtos derivados de carne. ***Revista Nacional de Carnes***, nº 331, setembro, 2004.

MOLINA-GARCÍA, A. D.; OTERO, L.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E.; ARABAS, J.; SZCZEPEK, J.; SANZ, P. D. Ice VI freezing of meta: supercooling and ultrastructural studies. ***Meat Science***, 66: 709-718, 2004.

MONTGOMERY, D. C. ***Design and analysis of experiments***. New York: John Wiley and Sons, Inc., 684 p, 2001.

MOUREH, J.; DERENS, E. Numerical modeling of the temperature increase in frozen food packaged in pallets in the distribution chain. ***International Journal of Refrigeration***, 23: 540-552, 2000.

MURAKAMI, E. G. Thermal processing affects properties of commercial shrimp and scallops. ***Journal of Food Science***, 59(2): 237-241, 1994.

NABUCO, F. Camarão: Um Mar de Oportunidades. ***Revista Aqüicultura e Pesca***, São Paulo: ano 1, nº 7, p.22-26, janeiro/fevereiro, 2005.

NANNI, L. F.; RIBEIRO, J. L. ***Planejamento e avaliação de experimentos***. Porto Alegre: CPGEC/UFRGS, 193 p. (Caderno Técnico, 17), 1987.

NETO, M. P.; NAKAMURA, V. Y. Uso de fosfatos em frutos do mar. TecnoCarnes Expresso, ***Revista Nacional da Carne***, no 320, ano XXVIII, Outubro, p. 110-113, 2003.

NGAPO, T. M.; BABARE, I. H.; REYNOLDS, J.; MAWSON, R. F. Freezing and thawing rate effects on drip loss from samples of pork. ***Meat Science***, 53: 149-158, 1999a.

NGAPO, T. M.; BABARE, I. H.; REYNOLDS, J.; MAWSON, R. F. Freezing rate and frozen storage effects on the ultrastructure of samples of pork. ***Meat Science***, 53: 159-168, 1999b.

OETTERER, M. ***Industrialização do pescado cultivado***. Guaíba: Agropecuária, 200 p., 2002.

OGAWA, M. Refrigeração. In: ***Manual de Pesca, vol. I – Ciência e Tecnologia do Pescado (Ogawa, M. & Maia, E. L. eds.)***, Cap. 14. São Paulo: Varela, 1999.

OGAWA, Y. Studies on gape and heave of foodstuffs due to internal pressure during freezing: freezing of tuna by CaCl<sub>2</sub> brine spray system. ***International Journal of Refrigeration***, 12: 95-106, 1989.

ORDÓÑEZ-PEREDA, J. A. et al., ***Tecnologia de alimentos - Alimentos de Origem Animal***, v. 2. Porto Alegre: Artmed, 2005, 279 p.

OTERO, L.; SANZ, P. D. Modelling heat transfer in high pressure food processing: a review. ***Innovative Food Science and Emerging Technologies***, 4: 121-134, 2003.

OTWELL, W. E. Use of phosphates with penaeid shrimp. In: ***Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas***. Virginia (USA): p. 78-91, 1993.

OTWELL, W. E. Use of sulfites and phosphates with shrimp. In: ***Proceedings of the 17th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas***. Mexico: p. 64-67, 1992.

PERSSON, P. O. Frozen storage, refrigeration equipment and freezing systems in the seafood industry. ***International Journal of Refrigeration***, 5(2): 120-125, 1982.

PETROVIC, L.; GRUJIC, R.; PETROVIC, M. Definition of the optimum freezing rate – 2. Investigation of the physico-chemical properties of beef *M. longissimus dorsi* frozen at different freezing rates. ***Meat Science***, 33: 319-331, 1993.

PIGOTT, G. M.; TUCKER, B. W. ***Seafood – effects of technology on nutrition***. New York: Marcel Dekker, 1990, p. 104-135.

PIMENTEL, R. ***A importância de um diagnóstico de competitividade***. Fac. de Technol. Empresarial. Disponível em: <[http://www.fte.com.br/fte\\_artigos.php](http://www.fte.com.br/fte_artigos.php)> - Acesso em 07.10.2003.

PINHEIRO, A. P. B. Tecnologias garantem qualidade dos pescados. **Revista Tecnologia da Refrigeração**, Ano 02, nº 11, p. 14-21, 2001.

PINHO, P. E. M.; NETTO, T. R. P. **A indústria pesqueira no Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Assembléia Legislativa do Estado do Rio Grande do Sul, Subcomissão Mista da Pesca e Piscicultura – Relatório Dez./2002, p. 25-31, 2002

POTTER, N. N.; HOTCHKISS, J. H. **Food Science**. New York: Chapman & Hall, 1996, p. 163-199.

RAMAKRISHNAN, S.; WYSK, R. A.; PRABHU, V. V. Prediction of process parameters for intelligent control of tunnel freezers using simulation. **Journal of Food Engineering**, 65: 23-31, 2004.

RECH, B. T. Aplicação de fosfatos em mexilhão (*Perna perna*). **Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS**. São Leopoldo (RS): UNISINOS, 69 p., 2005.

REGENSTEIN, J.M.; REGENSTEIN, C.R. Frozen Fish. In: **Introduction to Fish Technology (Regenstein, J.M. & Regenstein, C.R. eds.)**. New York: An Osprey Book, chap. 07, p. 104-119, 1991.

REGENSTEIN, J.; LU, X.; WEILMEIER, D. Functionality of polyphosphates. In: **Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas**. Virginia (USA): p. 21-42, 1993.

REHCBEIN, H.; ORLICK, B. Comparison of the contribution of formaldehyde and lipid oxidation products to protein denaturation and texture deterioration during frozen storage of minced ice-fish fillet (*Champscephalus gunnari* and *Pseudichaenichthys georgianus*). **International Journal of Refrigeration**, 13: 336-341, 1990.

RICE, J.; COOPER, J. A. Management of flatfish fisheries – what factors matter? **Journal of Sea Research**, 50: 227-243, 2003.

RICHTER, G.O. **Pesca e aqüicultura**. Curitiba: Governo do Estado do Paraná, Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento (SEAB), Departamento de Economia Rural, Divisão de Conjuntura Agropecuária (DCA), 40 p., 2000.

RIELL, H. Seafood suppliers see strong growth. **Frozen Food Age**, March, p. 32-36, 2002.

RIPPEN, T.; SUTTON, H.; LACEY, P.; LANE, R.; FISHER, R.; DUPAUL, W. Functional, microbiological and sensory changes in sea scallops (*Placopecten megallanicus*) treated with sodium tripolyphosphate during iced storage. In: **Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas**. Virginia (USA): p. 51-71, 1993.

ROCHA, P. I. Análise da Oferta e Demanda de Camarões no Mercado Mundial, com Destaque para os Preços ao Produtor e Consumidor Final. **Revista da ABCC**, Recife, ano 6, n.3, p.26-28, setembro de 2004.

RODRIGUES, H. **Principais problemas da pesca no Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Assembléia Legislativa do Estado do Rio Grande do Sul, Subcomissão Mista da Pesca e Piscicultura – Relatório Dez./2002, p. 8-13, 2002.

RODRIGUES, P. M. Aplicação de fosfato em filé de congrio-rosa (*Genypterus brasiliensis*) **Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Alimentos pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS**. São Leopoldo (RS): UNISINOS, 64 p., 2005.

SCHMITT, L. **Um estudo sobre a capacidade tecnológica da indústria pesqueira do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS, Dissertação de Mestrado em Administração, 1998, 141 p.

SCHMITT, L. & MAÇADA, A. C. G. Competitividade e estratégia: o caso da indústria de pesca no Brasil. In: **Anais do XVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção – ENEGEP**. Gramado. 9 p., 1997.

SCHNEE, R. **Budenheim Phosphates for Seafood Processing**. Folder de divulgação Chemische Fabrik Budenheim, 11 p., 2004.

SCHUBRING, R.; MEYER, C.; SCHLÜTER, O.; BOGUDLAWSKI, S.; KNORR, D. Impact of high pressure assisted thawing on the quality of fillets from various fish species. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 4: 257-267, 2003.

SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações e modificações**. São Paulo: Varela, 1996. 517 p.

SIFFERT FILHO, N.; FAVEERT FILHO, P. O sistema agroindustrial de carnes: competitividade e estruturas de governança. **Revista do BNDES**, no. 10, dez., 1998. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/revista/rev1012.pdf>> - Acesso em 28.07.03.

SIMPSON, R.; CORTÉS, C. An inverse method to estimate thermophysical properties of foods at freezing temperatures: apparent volumetric specific heat. **Journal of Food Engineering**, 64: 89-96, 2004.

SIKORSKI, Z.E.; KOTAKOWSKA, A. Freezing of marine food. In: **Seafood: Resources, Nutritional, Composition and Preservation (Sikorski, Z.E. ed.)**. Boca Raton (USA): CRC Press Inc., chap. 7, p. 111-124, 1990

SOUTHEASTERN FISHERIES ASSOCIATION (SFA) **Tripolyphosphate**. Disponível em: <[http://www.southeasternfish.org/seafood%20safety/tripolyphosphate/tripolyphosphat\\_eweb/tripolyphosphate2new\\_files/frame.htm](http://www.southeasternfish.org/seafood%20safety/tripolyphosphate/tripolyphosphat_eweb/tripolyphosphate2new_files/frame.htm)> - Acesso em 10.08.04.

SOUZA, M. A. A. **Política e Evolução da Atividade Pesqueira no Rio Grande do Sul: 1960 a 1997**. Porto Alegre: UFRGS, Dissertação de Mestrado em Economia Rural, 2001, 97 p.

TANIKAWA, E.; MOTOHIRO, T.; AKIBA, M. Refrigeration and cold storage of marine products. In: ***Marine Products in Japan (Tanikawa, E.; Motohiro, T. & Akiba, M. eds.)***. Tokyo: Koseicha Koseikaku Co, Ltd., p. 25-66, 1985.

TAYLOR, P. G. The application of phosphates in the processing of pacific shrimp or what's so different about this use? In: ***Proceedings of the 18th Annual Tropical and Subtropical Fisheries Technological Conference of the Americas***. Virginia (USA): p. 72-77, 1993.

THORARINSDOTTIR et al . Effects of Added Salt, Phosphates and Proteins on the Chemical and Physicochemical Characteristics of Frozen Cod (*Gadus morhua*) Fillets. ***Journal of Food Science***, 69(4): 144 –152, 2004.

TEICHER, H. Aplicação de fosfatos em carnes, aves e produtos marinhos. ***Revista Aditivos & Ingredientes***, no. 5, nov./dez., p. 37-40, 1999.

TENHET, V.; FINNE, G.; NICKELSON, R.; TOLODAY, D. Penetration of sodium tripolyphosphate into fresh and prefozen peeled and deveined shrimp. ***Journal of Food Science***, 46: 344-349, 1981a.

TENHET, V.; FINNE, G.; NICKELSON, R.; TOLODAY, D. Phosphorous levels in peeled and deveined shrimp treated with sodium tripolyphosphate. ***Journal of Food Science***, 46: 350-356, 1981b.

TOLDRÁ, F. Muscle Foods: water, structure and Functionality. ***Food Science Technology International***, 9(3): 173-177, 2003.

U S CODE OF FEDERAL REGULATIONS. ***Title 21 - Food and Drugs. Chapter I - Food and Drug Administration, Department of Health and Human Services***. Part 182 - Substances Generally Recognized as Safe. Title 21, Volume 3, Revised as of April 1, 2004, 21CFR182, Page 456-469.

ÜNAL, S. B.; ERDOGDU, F.; EKIZ, H.I.; OZDEMIR, Y. Experimental theory, fundamentals and mathematical evaluation of phosphate diffusion in meats. **Journal of Food Engineering**, 65: 263-272, 2004.

USDA National Organic Program. **Sodium Phosphates Processing**. National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review, Sept. 21, 19 p., 2001. Disponível em: <<http://www.ams.usda.gov/nop/nationallist/TAPReviews/sodiumphosphates.pdf>> - Acesso em 10.08.04

\_\_\_\_\_. **Tetrasodium Pyrophosphate Processing**. National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review, July 29, 13 p., 2002. Disponível em: <<http://www.ams.usda.gov/nop/nationallist/TAPReviews/tetrasodiumpyrophosphates.pdf>> - Acesso em 10.08.04

VAN DER SMAN, R. G. M.; BOER, E. Predicting the initial freezing point and water activity of meat products from composition data. **Journal of Food Engineering**, 66(4): 469-475, 2005.

WANG, D. Q.; KOLBE, F. Measurement and prediction of freezing times of vacuum canned Pacific shrimp. **International Journal of Refrigeration**, 10: 18-21, 1987.

WFM - WHOLE FOODS MARKET. **Phosphates**. Disponível em: <<http://www.wholefoodmarket.com/healthinfo/phosphates.html>> - Acesso em 10.08.04

YABIKU, H. Y. Usos e controle de aditivos químicos em pescado. In: **Seminário sobre Tecnologia de salga e defumação de pescado**. Guarujá: 1995. Anais. Campinas: ITAL/CTC, 1995, p. 75-79.

YOUNG, R. H.; TABLEROS, M. A. Processing and storage characteristics of frozen minces prepared from fish of the Mexican shrimp by-catch. **International Journal of Refrigeration**, 5(1): 55-60, 1982.

ZORRILLA, S. E.; RUBIOLO, A. C. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part I: Model development. ***Journal of Food Engineering***, 66(3): 329-338, 2005.

ZORRILLA, S. E.; RUBIOLO, A. C. Mathematical modeling for immersion chilling of foods. Part II: Model solution. ***Journal of Food Engineering***, 66(3): 339-351, 2005.