

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**EDUARDA MOLARDI BAINY**

**PROCESSAMENTO DE FISHBURGUER: ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL  
DO CONGELAMENTO E COCÇÃO**

**CURITIBA**

**2014**

**EDUARDA MOLARDI BAINY**

**PROCESSAMENTO DE FISHBURGUER: ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL  
DO CONGELAMENTO E COCÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

**CURITIBA**

**2014**

---

B162p      Bainy, Eduarda Molardi  
                Processamento de fishburguer: estudo teórico-experimental do  
                congelamento e cocção / Eduarda Molardi Bainy. – Curitiba, 2014.  
                118f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

                Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
                Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de  
                Alimentos, 2014.  
                Orientador: Marcelo Kaminski Lenzi, Coorientador: Marcos  
                Lúcio Corazza  
                Bibliografia: p. 106-118.

                1. Tilapia (Peixe). 2. Alimentos congelados. 3. Pescados –  
                Processamento. I. Universidade Federal do Paraná. II. Lenzi,  
                Marcelo Kaminski. III. Corazza: Marcos Lúcio. IV. Título.

CDD: 664.94

---

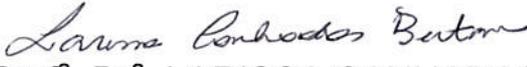
**EDUARDA MOLARDI BAINY**

**PROCESSAMENTO DE FISHBURGUER: ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DO CONGELAMENTO E COCÇÃO**

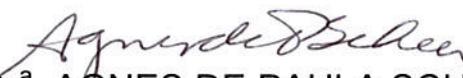
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

  
Orientador: Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. THIAGO BERGLER BITENCOURT  
Campus Laranjeiras do Sul, UFFS

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> LARISSA CANHADASS BERTAN  
Campus Laranjeiras do Sul, UFFS

  
Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> AGNES DE PAULA SCHEER  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> REGINA MARIA MATOS JORGE  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 25 de julho de 2014.

*À Fabiula Melissa Stella (in memoriam),  
foi uma pessoa cheia de vida e um  
exemplo de simplicidade que fez do  
mundo um lugar melhor.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo K. Lenzi, pela orientação, bom humor, paciência e apoio durante o doutorado.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Marcos L. Corazza, pela orientação, apoio e ensinamentos na área de congelamento.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Larissa C. Bertan pela orientação, incentivo e discussões produtivas durante a pesquisa e a ideia de trabalhar com fishburger.

Aos professores membros da banca examinadora por terem aceitado o convite para avaliar o meu trabalho e por suas contribuições.

Aos técnicos do PPGEAL, Marcelo Zadorecki, Patrícia Kanczewski, Andrea Bonassoli e Silvana Bueno pela amizade, suporte no laboratório e nas análises.

À Mariana Egea pelo auxílio nas análises no texturômetro, colorímetro e Aqualab.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sônia Zawadzki (DQ/UFPR) pela realização dos testes iniciais no DSC.

Ao secretário da PPGEAL, Paulo Krainski, pelo auxílio nas questões acadêmicas.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica.

À CAPES/PROF, pelo apoio financeiro nos primeiros meses de doutorado, e à Universidade Federal do Paraná (UFPR) pela oportunidade.

Aos Colegiados de Engenharia de Alimentos e Agronomia da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) pelo apoio, em especial, ao Prof. Dr. Thiago B. Bitencourt pela conciliação dos horários de aula e incentivo à continuação do doutorado quando estava como coordenador, e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cátia T. dos Passos pela amizade, apoio e incentivo.

Aos colegas da pós-graduação da UFPR pela amizade, pelo apoio nas disciplinas e no laboratório e que tornaram os dias mais agradáveis quando estava em Curitiba.

Aos meus amigos que me trazem equilíbrio e tornam a vida mais alegre.

À minha amiga Michele que me orienta na vida e ajudou a trilhar o meu caminho quando voltei do Canadá e estava sem rumo.

Aos meus pais, Margarete e Armando, e minhas irmãs, Andréia e Adriane, por todo o amor, carinho, força e apoio incondicional.

Ao meu marido Henrique pelo amor, paciência, apoio e compreensão.

Ao amor, pois sem ele, a vida não teria graça...

*"...The more that I see,  
the less that I know for sure..."*

*Borrowed Time  
by  
John Lennon*

## RESUMO

A tilápia (*Oreochromis* sp.) é uma espécie abundante no Brasil devido a sua adaptabilidade em diferentes ambientes, porém o consumo de peixes é ainda pequeno no país, devido à falta de produtos de fácil preparo e de conveniência, como alimentos congelados. O desenvolvimento de produtos à base de tilápia é uma alternativa para agregar valor e aumentar o consumo de peixe. Entretanto, poucos estudos sobre o congelamento e a cocção do fishburger estão disponíveis na literatura, sendo essas etapas fundamentais para o desenvolvimento de processos comerciais. Esse trabalho avaliou os processos de congelamento e cocção do fishburger de tilápia. As curvas de congelamento foram obtidas em dois tipos de freezers domésticos, um freezer com a função de congelamento rápido e outro sem essa opção, para determinar a temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ), os tempos e as velocidades de congelamento entre 0 e  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (zona crítica) e 0 e  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (congelamento completo). Os freezers apresentaram velocidades de congelamento lentas, com valores entre 0,10 e 0,40 cm/h. As maiores velocidades e tempos de congelamento foram obtidos para o freezer de congelamento rápido. O modo de congelamento rápido diminuiu a temperatura reduzindo o tempo de congelamento de forma significativa. A  $T_f$  do fishburger com 72 % de umidade pelo método da curva de congelamento foi de  $-2,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e não apresentou diferença significativa com as velocidades de congelamento avaliadas e com a análise realizada no calorímetro de varredura diferencial (DSC). As curvas de congelamento apresentaram-se como um método simples e econômico para a determinação da  $T_f$ . Os efeitos do congelamento e do armazenamento sob congelamento por 180 dias nas propriedades físicas do fishburger foram avaliadas. O congelamento por 30 dias aumentou a dureza, a força de cisalhamento, a perda de massa na cocção e a redução de espessura do fishburger. A perda de massa no congelamento foi de aproximadamente 0,9 %, não ocorrendo aumento com o armazenamento. Não houve aumento na dureza e força de cisalhamento entre os 30 a 180 dias de armazenagem congelada, porém os parâmetros gomosidade e mastigabilidade aumentaram a partir dos 120 dias de armazenamento. Foram analisadas as mudanças nas propriedades físico-químicas do fishburger por dois métodos de cocção, assamento e grelhamento. A composição centesimal, pH, atividade de água, retenção de lipídios, capacidade de retenção de água e redução de diâmetro do fishburger não apresentaram diferenças significativas com os métodos de cocção testados. Foi observado que o fishburger possui uma textura mais macia com valores de força de cisalhamento menores do que outros produtos cárneos bovino, suíno e caprino reportados na literatura. O assamento resultou em produtos com melhores características, sendo mais macios por possuírem menor força de cisalhamento, com maior rendimento na cocção e retenção de água. Adicionalmente, os fishburgueres assados foram mais claros (maior  $L^*$ ) e menos avermelhados (menor  $a^*$ ) do que os grelhados. Por fim, duas metodologias foram empregadas para desenvolver a modelagem matemática do assamento do fishburger, uma metodologia clássica e por cálculo fracionário. O modelo fracionário descreveu de forma adequada os dados experimentais do assamento e apresentou melhor ajuste ( $r = 0,99$ ) quando comparado ao modelo de ordem inteira.

Palavras-chave: Tilápia. Processamento. Assamento. Textura. Cálculo fracionário.

## ABSTRACT

Tilapia (*Oreochromis* sp.) is the most important and abundant fish species in Brazil due to its adaptability to different environments. Fish consumption is still low in Brazil as there are few ready-to-cook products available, such as frozen products. The development of tilapia-based products could be an alternative in order to aggregate value and increase fish consumption. However, there is little information available on fish burger freezing and cooking in the literature. These are important preservation methods for the development of commercial processes. The freezing and cooking processes of tilapia fish burger were studied. Cooling curves were obtained for two household refrigerators (a freezer with no “quick freeze” capability and another one equipped with the “quick freeze” function). Initial freezing point ( $T_f$ ), freezing times and freezing rates were determined from the cooling curves. The freezers showed slow freezing rates between 0.10 and 0.40 cm/h. The higher freezing rates and times were obtained for the freezer with the “quick freeze” function. The quick freeze dropped the temperature more quickly which reduced the freezing time significantly.  $T_f$  of the fish burger containing 72 % water was  $-2.7\text{ }^\circ\text{C}$  and did not show significant difference among freezing rates and the differential scanning calorimetry (DSC) method. The cooling curves were a simple and economical method in order to determine  $T_f$ . The fish burger physical properties were evaluated with freezing and freezing storage during 180 days. The freezing for 30 days increased the fish burger hardness, shear force, cooking loss and thickness reduction. Freezing loss was approximately 0.9 % and did not increase with frozen storage. There were no hardness and shear force increase during the frozen storage up to 180 days. On the other hand, there was a gumminess and chewiness increase after 120 days of frozen storage. The changes of physicochemical properties of tilapia fish burger with baking and grilling were analyzed. There were no significant differences in proximate composition, pH, water activity, lipids retention, expressible water and diameter reduction between the grilled and baked fish burgers. The fish burger developed in this study had a softer texture with lower shear force values than other meat products reported in the literature. Baking yielded a product with better cooking characteristics, such as a softer texture with a lower shear force value and a higher cooking yield with increased water retention. Additionally, the baked fish burgers were lighter (higher  $L^*$ ) and less red (lower  $a^*$ ) than the grilled ones. Lastly, the mathematical modeling of the fish burger baking was developed using a classical method and a method based on fractional calculus. The fractional-order model had a better adjustment to the experimental data and a good fit ( $r = 0.99$ ) was obtained.

Keywords: Tilapia. Processing. Baking. Texture. Fractional calculus.

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

|                       |   |
|-----------------------|---|
| $a^*$                 | - Coordenada na faixa do verde ao vermelho                                    |
| ABIA                  | - Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação                         |
| ANVISA                | - Agência de Vigilância Sanitária   |
| AOAC                  | - Association of Official Analytical Chemists                                 |
| $a_w$                 | - Atividade de água   |
| $b^*$                 | - Coordenada na faixa do azul ao amarelo                                      |
| Bi                    | - número de Biot [adimensional]   |
| CHO                   | - Carboidratos [%]  |
| CMS                   | - Carne mecanicamente separada  |
| COSAN                 | - Coordenação de Segurança Alimentar e Nutricional                            |
| $C_p$                 | - Capacidade calorífica [J/kg.K]  |
| CRA                   | - Capacidade de retenção de água  |
| CV                    | - Coeficiente de variação   |
| DSC                   | - Calorímetro de varredura diferencial  |
| $E_{\alpha,\beta}(x)$ | - Função de Mittag-Leffler biparamétrica                                      |
| EW%                   | - Perda de água por centrifugação [%]   |
| F                     | - Função objetivo   |
| FAO                   | - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação                |
| FIESP                 | - Federação das Indústrias do Estado de São Paulo                             |
| h                     | - Coeficiente de transferência de calor por convecção [ $W/m^2.K$ ]           |
| IAL                   | - Instituto Adolfo Lutz   |
| ICMSF                 | - Comissão Internacional de Especificações Microbiológicas para Alimentos     |
| $L^*$                 | - Luminosidade  |
| MAPA                  | - Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento                         |
| [%m/m]                | - Porcentagem em massa  |
| OECD                  | - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico                   |
| OMS                   | - Organização Mundial da Saúde  |
| PNAE                  | - Programa Nacional de Alimentação Escolar                                    |
| PPC%                  | - Perda de massa na cocção [%]  |
| PPCong%               | - Perda de massa com o congelamento [%]                                       |
| PTS                   | - Proteína texturizada de soja  |
| r                     | - Coeficiente de correlação   |
| RD%                   | - Redução de diâmetro [%]   |
| RE%                   | - Redução de espessura [%]  |
| RIISPOA               | - Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal |
| T                     | - Temperatura [ $^{\circ}C$ ]   |

|            |   |
|------------|---|
| $t$        | - Tempo [min]                                     |
| $T_f$      | - Temperatura inicial de congelamento [°C]        |
| $T'm$      | - Temperatura ou ponto final de congelamento [°C] |
| TPA        | - Análise do perfil de textura                    |
| $X_w$      | - Conteúdo de água [%]                            |
| $\Delta H$ | - Entalpia de fusão ou congelamento [J/g]         |
| $\rho$     | - Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]                  |
| $\Phi$     | - Temperatura reduzida [adimensional]             |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>14</b> |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>18</b> |
| <b>2.1 TILÁPIA</b> .....   | <b>18</b> |
| 2.1.1 Fishburguer de tilápia .....   | 20        |
| <b>2.2 CONGELAMENTO DE ALIMENTOS</b> .....   | <b>22</b> |
| 2.2.1 Curvas de congelamento .....   | 25        |
| 2.2.2 Calorímetro Diferencial de Varredura .....   | 30        |
| 2.2.3 Temperatura inicial de congelamento .....  | 32        |
| 2.2.4 Tempo de congelamento .....  | 37        |
| <b>2.3 MÉTODOS DE CONGELAMENTO</b> .....   | <b>38</b> |
| 2.3.1 Sistema por contato direto .....   | 39        |
| 2.3.2 Sistema por contato indireto .....   | 39        |
| <b>2.4 MÉTODOS DE COCÇÃO</b> .....   | <b>41</b> |
| 2.4.1 Assamento e grelhamento .....  | 42        |
| <b>2.5 ESTUDOS SOBRE A DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL DE CONGELAMENTO</b> .....         | <b>43</b> |
| <b>2.6 MUDANÇAS EM PRODUTOS À BASE DE PEIXE COM O CONGELAMENTO E A COCÇÃO</b> .....          | <b>44</b> |
| <b>2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA</b> .....  | <b>45</b> |
| <b>2.8 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | <b>47</b> |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | <b>49</b> |
| <b>3.1 MATERIAIS E REAGENTES</b> .....   | <b>49</b> |
| <b>3.2 PRODUÇÃO DO FISHBURGUER</b> .....   | <b>49</b> |
| <b>3.3 CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES</b> .....   | <b>51</b> |
| <b>3.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CONGELAMENTO</b> .....   | <b>52</b> |
| 3.4.1 Filtragem dos dados .....  | 53        |
| 3.4.2 Determinação da temperatura inicial de congelamento .....                              | 55        |
| 3.4.3 Determinação do tempo de congelamento .....  | 56        |
| 3.4.4 Determinação da velocidade de congelamento .....                                       | 56        |
| <b>3.5 ANÁLISE TÉRMICA NO DSC</b> .....  | <b>56</b> |
| <b>3.6 PROCEDIMENTOS DE COCÇÃO</b> .....   | <b>57</b> |
| 3.6.1 Procedimentos para estudar os efeitos dos métodos de cocção .....                      | 57        |
| 3.6.2 Procedimentos para estudar os efeitos do congelamento e da armazenagem congelada ..... | 59        |
| <b>3.7 CARACTERÍSTICAS DE COCÇÃO</b> .....   | <b>59</b> |
| 3.7.1 Perda de massa na cocção .....   | 60        |
| 3.7.2 Redução de diâmetro e espessura .....  | 60        |
| 3.7.3 Rendimento na cocção .....   | 61        |
| 3.7.4 Retenção de lipídios e umidade .....   | 61        |
| 3.7.5 Perda de água por centrifugação .....  | 62        |
| <b>3.8 PERDA DE MASSA NO CONGELAMENTO</b> .....  | <b>62</b> |
| <b>3.9 ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA</b> .....  | <b>62</b> |
| <b>3.10 TESTE DE CISALHAMENTO</b> .....  | <b>64</b> |
| <b>3.11 DETERMINAÇÃO DO pH e ATIVIDADE DE ÁGUA</b> .....                                     | <b>64</b> |
| <b>3.12 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS</b> .....   | <b>65</b> |
| <b>3.13 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL</b> .....  | <b>65</b> |
| <b>3.14 ANÁLISE DE COR</b> .....   | <b>65</b> |
| <b>3.15 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE COCÇÃO</b> .....  | <b>66</b> |
| <b>3.16 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ASSAMENTO</b> .....  | <b>67</b> |

|  |            |
|--|------------|
| 3.17 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....   | 68         |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>69</b>  |
| 4.1 ESTUDO DO PROCESSO DE CONGELAMENTO DO FISHBURGUER PELOS MÉTODOS DA CURVA DE CONGELAMENTO E DSC ..... | 69         |
| 4.1.1 Método da Curva de Congelamento .....  | 69         |
| 4.1.2 Método do DSC.....   | 75         |
| 4.2 QUALIDADE MICROBIOLÓGICA DO FISHBURGUER .....  | 77         |
| 4.3 MUDANÇAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO FISHBURGUER NO CONGELAMENTO E ARMAZENAMENTO CONGELADO .....     | 78         |
| 4.3.1 Medidas de pH e propriedades físicas.....  | 78         |
| 4.3.2 Análise do perfil de textura e teste de cisalhamento.....  | 81         |
| 4.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE COCÇÃO DO FISHBURGUER .....   | 84         |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DOS PRODUTOS.....  | 85         |
| 4.6 EFEITOS DOS MÉTODOS DE COCÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO FISHBURGUER.....                           | 89         |
| 4.6.1 Características de cocção e propriedades de textura .....  | 89         |
| 4.6.2 Medidas de cor.....  | 94         |
| 4.7 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ASSAMENTO DO FISHBURGUER.....  | 95         |
| <b>5 CONCLUSÕES .....</b>  | <b>104</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>106</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O pescado é uma boa fonte de nutrientes e possui baixo valor calórico contendo proteínas de alta qualidade, ácidos graxos poli-insaturados ômega-3, vitaminas e minerais. (REGITANO-D'ARCE, 2006). Conforme dados da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) e Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a média mundial de consumo per capita aparente de peixes permaneceu estável entre 2008 e 2009 com aproximadamente 17 kg/ano. (OECD/FAO, 2011). Segundo o mesmo relatório, 15,7 % da ingestão de proteína animal pela população mundial foram de peixes, sendo que o consumo dessa matéria-prima irá aumentar em todos os continentes, e estima-se que o consumo aparente mundial chegue à marca de 17,9 kg per capita até 2020. Essa demanda crescente é devido a uma percepção positiva dos consumidores que peixes e os seus derivados são alimentos saudáveis e nutritivos com benefícios à saúde humana. (OECD/FAO, 2011).

A tilápia (*Oreochromis* sp.) é uma das espécies de peixe mais populares no mundo (TOKUR *et al.*, 2004), sendo a espécie de pescado mais cultivada no Brasil, com uma produção que excedeu 253 mil toneladas em 2011 (BRASIL, 2011). Apesar do potencial de produção de peixes no Brasil devido aos recursos hídricos disponíveis, o consumo per capita aparente anual foi de 9,75 kg em 2010 com aumento de 8 % em relação a 2009, sendo que 66 % do pescado consumido foram produzidos no país (BRASIL, 2012) e o restante por importação de países como Chile. Mesmo com o aumento no consumo, ele ainda é inferior à média mundial de 17 kg/capita/ano (OECD/FAO, 2011) e se encontra também abaixo do valor recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), estipulado em 12 kg/capita/ano (OMS, 2007).

Além disso, conforme a Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação (ABIA) (2011), o setor industrial de beneficiamento de pescados é um dos menores no Brasil representando somente 2,5 % do total de indústrias no país. Segundo a Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (FIESP) (2009), entre as carnes mais consumidas no Brasil, a carne de peixes ocupa a 4ª posição, correspondendo a 5 % da carne consumida no país. Como o processamento de pescados é ainda mínimo no país, isso se reflete no baixo consumo, o qual está relacionado, de certa

forma, à falta de hábito dos consumidores brasileiros e especialmente na pouca disponibilidade de produtos convenientes e de fácil preparo como fishburger, *fish fingers*, almôndegas, linguiça, entre outros. Os hambúrgueres de carne bovina e de aves são os produtos mais populares na categoria de alimentos *ready-to-cook* (alimentos prontos para cozinhar e comer), entretanto o fishburger está crescendo neste quesito e já existem produtos disponíveis de diversas marcas nos grandes centros no Brasil.

Segundo Gonçalves (2011, p. 235), “uma parte considerável da população brasileira sofre de deficiência nutricional em decorrência da alimentação com baixos níveis de proteína de boa qualidade, principalmente em função do nível socioeconômico”. Conseqüentemente, alternativas para o processamento de tilápia são necessárias para favorecer o consumo de peixes no Brasil produzindo alimentos de conveniência e agregar valor a essa matéria-prima de alto valor nutricional. A Coordenação de Segurança Alimentar e Nutricional (COSAN) atuando em conjunto com o Programa Nacional de Alimentação Escolar (PNAE) têm incentivado a inclusão do pescado na alimentação escolar sob diferentes formas, como fishburger e almôndega de peixe. (BRASIL, 2013). Com o aumento da demanda por esses produtos, nos últimos anos tem-se observado que as empresas beneficiadoras de pescado possuem interesse em diversificação dos produtos para atender ao PNAE.

Alguns fatores para o baixo consumo de peixe são a dificuldade de encontrar o produto durante todo o ano pelo consumidor, o custo do produto, falhas na comercialização e a perecibilidade dessa matéria-prima. Com base nos fatores expostos, o método de conservação por congelamento pode ser empregado para estender a vida de prateleira de produtos à base de peixe, mantendo as características originais do produto, facilitando o transporte e de qualidade confiável. O conhecimento das mudanças que ocorrem em alimentos em função da temperatura e do tempo é importante no projeto de sistemas de distribuição para alimentos congelados. (CHEN; SINGH; REID, 1989).

Atualmente existem poucos estudos sobre produtos à base de peixe em geral e falta informação na literatura sobre o potencial do uso de carne de tilápia para produção de fishburger. Peixe e produtos à base de peixe como fishburger são comumente conservados congelados, apesar disso poucos estudos sobre o processo de congelamento de produtos à base de peixe estão disponíveis em

literatura. O congelamento de alimentos pode ser estudado a partir de curvas de congelamento obtidas experimentalmente (CHEN; PAN, 1995; RAHMAN *et al.*, 2002; RAHMAN *et al.*, 2003; RIBERO *et al.*, 2007) para determinar a temperatura inicial de congelamento, a velocidade de congelamento e o tempo de congelamento.

Segundo Rahman (1994), a temperatura inicial de congelamento é uma das propriedades mais importante dos alimentos, sendo a temperatura mais baixa na qual um produto pode ser refrigerado e armazenado na forma fresca e descongelada. Essa propriedade também é empregada em modelos de previsão de tempo de congelamento e descongelamento com o objetivo de otimizar o processo e a qualidade do produto. (RAHMAN; DRISCOLL, 1994). Outro método utilizado para esse fim é a calorimetria de varredura diferencial (DSC) (PHAM, 1996; GUIZANI *et al.*, 2010; MATUDA *et al.*, 2011), obtendo a temperatura inicial de congelamento, a entalpia de congelamento e o calor específico. Outros estudos estimaram as propriedades através de modelos matemáticos estabelecidos, a partir da composição dos alimentos (MURIKAMI; OKOS, 1996; MILES *et al.*, 1997; BOONSUPTHIP; HELDMAN, 2007). No entanto, não foram encontrados estudos que empregassem os métodos da Curva de Congelamento e DSC para estudar o processo de congelamento de fishburger e determinar a temperatura inicial de congelamento, calor específico aparente e a entalpia de congelamento, os quais foram objetivos atingidos nesse trabalho.

Adicionalmente, estudos sobre os efeitos do congelamento e da estocagem sob congelamento nas propriedades físicas de fishburger são escassos na literatura. Al-Bulushi *et al.* (2011) estudaram o efeito do armazenamento congelado nas características físico-químicas, químicas e microbiológicas de linguiça de peixe. Tokur *et al.* (2004) avaliaram as mudanças químicas e sensoriais ocorridas com fishburger de tilápia durante o armazenamento congelado. Outros estudos avaliaram a qualidade e estabilidade durante armazenamento refrigerado ou congelado de fishburgueres de Catla (*Catla catla*), corvina do mar Arábico (*Argyrosomus heinii*), e truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) (TASKAYA *et al.*, 2003; AL-BULUSHI *et al.*, 2005; VANITHA *et al.*, 2013), respectivamente. Entretanto não foram encontrados estudos que avaliassem mudanças nas propriedades físicas de fishburger com o congelamento e armazenamento congelado, o qual foi um dos objetivos do presente estudo.

Adicionalmente, não foram encontrados estudos que avaliassem os efeitos dos métodos de cocção por grelhamento e assamento, que são comumente empregados para preparar esse tipo de produto, nas mudanças das propriedades de textura, cor e características de cocção do fishburger de tilápia. Além disso, não foram encontrados trabalhos na literatura consultada que realizassem a modelagem matemática do assamento de hambúrguer usando uma metodologia avançada como o cálculo fracionário.

Considerando a importância da diversificação de produtos à base de peixe devido ao seu alto valor nutricional, o amplo emprego do congelamento como método de conservação de produtos cárneos como o fishburger e a escassez de estudos que avaliassem as mudanças físicas com o congelamento e a cocção, o objetivo principal do presente projeto foi estudar os processos de congelamento e de cocção do fishburger de tilápia (*Oreochromis sp.*).

Como objetivos específicos, têm-se:

- Obter as curvas de congelamento do fishburger em dois freezers domésticos, com e sem a opção de congelamento rápido;
- Determinar a temperatura inicial de congelamento, o tempo de congelamento e a velocidade de congelamento pelo método das curvas de congelamento para dois freezers domésticos, com e sem a opção de congelamento rápido;
- Determinar a temperatura inicial de congelamento, entalpia e calor específico aparente do fishburger usando o método do DSC;
- Estudar os efeitos do congelamento e do armazenamento sob congelamento por 180 dias nas propriedades físicas do fishburger;
- Obter as curvas de cocção - assamento e grelhamento - do fishburger e determinar os tempos de cocção;
- Estudar os efeitos de dois métodos de cocção – assamento e grelhamento - na composição centesimal, características de cocção, cor e textura do fishburger;
- Realizar a modelagem matemática do método de cocção por assamento usando metodologia clássica e por cálculo fracionário.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TILÁPIA

Aproximadamente 81 % da produção mundial de peixes são destinados ao consumo humano, e os 19 % restantes referem-se à ração, farinha de peixe e outros usos não alimentícios. (OECD/FAO 2011). O maior produtor mundial de tilápia é a China com 1,5 milhões toneladas em 2012 (FAO GLOBEFISH, 2014) e outros países de destaque são Egito, Indonésia, Filipinas, Tailândia e Brasil. (FAO GLOBEFISH, 2013).

Projeções realizadas pela FAO apontam um crescimento na América Latina, especialmente no Brasil devido ao investimento econômico consistente nesse setor. (OECD/FAO 2011). A espécie de pescado mais cultivada no Brasil é a tilápia tendo uma produção de 253.824,1 toneladas em 2011, representando 47 % da produção nacional de pescado proveniente da aquicultura continental. (BRASIL, 2011) e com um crescimento médio anual em torno de 17 % (BRASIL, 2013). Segundo Pérez (2013, p.4), “o destino da produção aquícola brasileira é destinado para frigoríficos, supermercados, pesque-pagues ou estabelecimentos com a finalidade de engorda”.

Apesar do crescimento no setor de produção de pescado, a produção de tilápia no país é ainda pequena considerando o potencial hídrico existente no país e comparado ao volume de produção existente em outras economias emergentes, como a China. O consumo aparente de pescados no Brasil em 2010 foi de 9,75 kg/capita/ano (BRASIL, 2012), valor abaixo da média mundial de 17 kg/capita/ano (OECD/FAO, 2011) e inferior ao recomendado (12 kg/capita/ano) pela Organização Mundial de Saúde (OMS, 2007).

Segundo Marengoni *et al.* (2009) e Bartolomeu (2011), o baixo índice de consumo de pescado no Brasil se deve à falta de conhecimento do valor nutricional do pescado, fatores culturais (gostos e hábitos dos consumidores), níveis de renda e baixa disponibilidade de produtos de conveniência e de fácil preparo, como produtos a base de peixe congelados.

Uma pesquisa realizada com 156 pessoas no município de Laranjeiras do Sul/PR constatou que a tilápia foi o peixe preferido pela população estudada, porém a maioria dos entrevistados relatou que raramente consumia pescado devido ao

custo e à falta de disponibilidade do produto no mercado. (DIVENKA *et al.*, 2013). A falta de disponibilidade de pescados e seus produtos é uma realidade na maioria das cidades brasileiras. Um segundo diagnóstico realizado em Laranjeiras do Sul/PR confirmou que a forma mais comum de comercialização é na forma filé de peixe congelado e não foram encontrados produtos à base de peixe, tais como linguça, hambúrguer, entre outros nos estabelecimentos visitados. (CRISTOFEL *et al.*, 2013). DIVENKA *et al.* (2013) identificaram uma demanda por novos produtos à base de pescado, como fishburguer e empanados, sendo considerada uma alternativa viável para aumentar o consumo de pescado e agregar valor comercial ao produto final.

No mercado brasileiro, especialmente em grandes centros, já existem produtos congelados a base de tilápia como hambúrguer, *steak*, tirinhas empanadas, bolinhos de peixe, iscas empanadas e *nuggets*. Uma empresa de destaque na área de processamento de tilápia no Paraná é a Cooperativa Agroindustrial Consolata e em Santa Catarina, a indústria Costa Sul Pescados que possui uma linha de hambúrguer congelado de polpa de peixe. Outros estabelecimentos de pequeno porte processadores de tilápia estão buscando a diversificação da produção realizando o aproveitamento da polpa e filé de tilápia para atingir outra classe de consumidores através do programa PNAE incentivado pelo governo federal para inclusão de pescado na alimentação escolar. Um requisito essencial para o fornecimento de produtos a base de pescado para merenda escolar é que o produto possa ser submetido ao assamento, pois alimentos fritos são proibidos nas escolas brasileiras desde 2007.

O pescado é uma fonte de nutrientes indispensáveis e pode ser considerado como um alimento que reduz a incidência de doenças crônicas. (MENEGASSI, 2011). A carne de peixe possui excelente qualidade nutricional, com baixo teor calórico e contém ácidos graxos poliinsaturados, minerais e vitaminas lipossolúveis, especialmente as vitaminas D e E. (MENEGASSI, 2011; OETTERER, 2013). Possui os ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 EPA (eicosapentaenoico) e DHA (doicosahexaenóico) (REGITANO-D'ARCE, 2006) e baixo teor de gordura saturada (MENEGASSI, 2011).

O teor de proteína das carnes de pescado em geral é alto em torno de 15 a 25 %. Além disso, a carne de pescado contém todos os aminoácidos essenciais e

possui digestibilidade maior que outras carnes. (OETTERER, 2006). Segundo Oetterer (2006), a qualidade proteica do pescado é mantida com o congelamento.

As proteínas dos peixes possuem propriedades funcionais importantes, tais como a gelificação, capacidade de retenção de água, emulsificação e propriedades texturais. (MENEGASSI, 2011). Essas propriedades são fundamentais no desenvolvimento de produtos a base de peixe, como fishburguer proposto nesse trabalho.

A TABELA 2.1 apresenta um resumo da composição química da carne de tilápia obtida por diferentes autores na literatura. O filé de tilápia possui um alto conteúdo de umidade, entre 78 a 81 %. É fonte de proteínas com valores entre 14 a 19 %. O conteúdo de lipídios varia entre 1,3 a 3,3 % e possui baixo conteúdo de colesterol (28,4 mg/100 g de carne) quando comparado com outras espécies de pescado (MENEGASSI, 2011). A tilápia possui ácidos graxos alfa-linolênico (ALA), DHA e EPA, além de conter vitamina D e minerais, como ferro, magnésio, potássio, zinco e selênio. (MENEGASSI, 2011). A composição química percentual do pescado geralmente não inclui a determinação de carboidratos, já que é conhecido que pescados possuem baixo teor de carboidratos, como glicogênio.

TABELA 2.1 – Composição centesimal em base úmida do filé de tilápia, em porcentagem mássica (%m/m), obtida por diversos autores.

| Material   | Umidade [%m/m] | Proteína [%m/m] | Lipídios [%m/m] | Cinzas [%m/m] | CHO <sup>1</sup> [%m/m] | Fonte                       |
|--|----------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------------|-----------------------------|
| Tilápia do Nilo ( <i>Oreochromis niloticus</i> ) | 78,9           | 16,4            | 3,3             | 1,0           | 0,7                     | Dallabona (2011)            |
| Filé de tilápia ( <i>Oreochromis</i> sp)         | 78,3           | 17,8            | 2,9             | 1,0           | ND                      | Filho (2009)                |
| Tilápia do Nilo ( <i>Oreochromis niloticus</i> ) | 79,3           | 13,6            | 3,1             | 2,4           | ND                      | Macari (2007)               |
| Tilápia ( <i>Oreochromis mossambicus</i> )       | 81,3           | 16,7            | 0,9             | 1             | ND                      | Murthy <i>et al.</i> (2011) |
| Tilápia do Nilo ( <i>Oreochromis niloticus</i> ) | 78,9           | 18,7            | 1,3             | 1,1           | 0                       | Oliveira Filho (2009)       |

<sup>1</sup> Carboidratos totais. ND: Não determinado. [%m/m]: porcentagem em massa.

### 2.1.1 Fishburguer de tilápia

No Brasil, os produtos de origem animal devem seguir o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA) elaborado

e aprovado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) através do Decreto nº 30.691 de 29 de março de 1952. O artigo 428 define “pescado” como uma denominação genérica que compreende “os peixes, crustáceos, moluscos, anfíbios, quelônios e mamíferos de água doce ou salgada, usados na alimentação humana”. (BRASIL, 1952, p. 71). De acordo com o artigo 446 desse regulamento, derivados do pescado são estabelecidos como “os produtos e subprodutos, comestíveis ou não, com ele elaborados no todo ou em parte”. (BRASIL, 1952, p. 73).

Não existe uma legislação específica para hambúrguer de peixe no Brasil. A Instrução normativa nº 20 de 31 de julho de 2000 do MAPA aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Hambúrguer, porém não faz referência a carne de pescado, somente para carne de diferentes espécies de animais de açougue (suínas, ovinas, bovinas e de aves). Segundo a mesma legislação, os ingredientes obrigatórios são carne de diferentes espécies de animais de açougue, e os opcionais são gordura animal, gordura vegetal, água, sal, proteínas de origem animal e/ou vegetal, leite em pó, açúcares, maltodextrina, aditivos intencionais, condimentos, aromas e especiarias. É permitida a adição de no máximo 4,0 % de proteína não cárnica na forma agregada. (BRASIL, 2000).

Hambúrguer de peixe, também chamado de fishburger, pode ser preparado com filé de peixe ou carne de peixe mecanicamente desossada, denominada de polpa, carne mecanicamente separada (CMS) ou *minced fish*. (OETTERER, 2006; GONÇALVES, 2011). Para a obtenção dos hambúrgueres de peixe, é elaborada uma massa em geral à base de polpa de peixe e são adicionados ingredientes como gordura hidrogenada, farinha de trigo, água, sal e temperos. (OETTERER, 2006). A massa formulada deve ser homogeneizada e mantida a temperatura de 5 °C para formação do gel proteico, dando a liga dos ingredientes no produto final. A massa é então pesada, enformada em forma de disco, congelada, embalada e armazenada sob congelamento. (GONÇALVES, 2011).

A TABELA 2.2 apresenta uma compilação de composição centesimal de fishburgueres de diferentes espécies de peixe e formulações, obtida por diversos autores. O fishburger possui alto conteúdo de umidade [%m/m], entre 67 a 76 %. O segundo maior componente é a proteína, com valores entre 15,5 a 20,7 % [%m/m]. O fishburger é uma fonte de proteínas que variam dependendo da formulação,

podendo ser usadas filé de peixe moído, CMS, proteína texturizada de soja (PTS), clara de ovo e outras fontes proteicas para substituir parcialmente a carne de peixe.

TABELA 2.2 – Composição centesimal em base úmida do fishburguer, em porcentagem mássica (%m/m), obtida por diversos autores.

| Material   | Umidade [%m/m] | Proteína [%m/m] | Lipídios [%m/m] | Cinzas [%m/m] | CHO <sup>1</sup> [%m/m] | Fonte                          |
|--|----------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------------|--------------------------------|
| Fishburguer de filé de jundiá com 70 % filé                        | 68,3           | 18,9            | 6,1             | 2,6           | 4,2                     | Bochi <i>et al.</i> (2008)     |
| Fishburguer de filé de tilápia com 98,8 % filé e 1,2 % condimentos | 76,1           | 20,7            | 0,6             | 2,3           | 0,3                     | Fogacça e Sant'Ana (2007)      |
| Fishburguer de tilápia com 77,4 % CMS <sup>2</sup>                 | 66,7           | 17,8            | 5,3             | 2,6           | -                       | Tokur <i>et al.</i> (2004)     |
| Fishburguer de CMS de tilápia com 84 % CMS <sup>2</sup>            | 71,1           | 15,5            | 10,3            | 2,3           | -                       | Marengoni <i>et al.</i> (2009) |
| Fishburguer de tilápia com 5 % farinha de trigo                    | 73,9           | 17,8            | 2,1             | 2,6           | 3,7                     | Filho (2009)                   |

<sup>1</sup> Carboidratos totais. <sup>2</sup> Carne mecanicamente separada. [%m/m]: porcentagem em massa.

O conteúdo de lipídios [%m/m] varia de 0,6 % a 10,3 % dependendo da formulação que pode ter a adição de gordura vegetal hidrogenada, óleo de soja, óleo de girassol ou outros agentes de liga. O resíduo mineral (cinzas) aumenta com a formulação do fishburguer comparado ao filé de tilápia (TABELA 2.1) devido à adição de ingredientes, como cloreto de sódio, açúcar, glutamato monossódico, farinhas e condimentos. O conteúdo de carboidratos totais [%m/m] varia de 0,3 a 4,2 %, dependendo da adição ou não de agentes de liga, como farinha de trigo, farinha de milho, amido, farinha de arroz, entre outros. Os condimentos mais comumente utilizados são alho em pó, cebola em pó, pimenta do reino branca, coentro, cominho e corante urucum.

## 2.2 CONGELAMENTO DE ALIMENTOS

Os principais métodos de conservação empregados no processamento de peixes são o resfriamento, congelamento, secagem, salga e defumação. O resfriamento utiliza temperaturas acima do ponto de congelamento de alimento, geralmente em torno de 5 °C ou menos, reduzindo a velocidade de deterioração do alimento, porém rendendo um produto com vida de prateleira menor do que os outros métodos citados.

A secagem, a salga e a defumação são métodos tradicionais e antigos que podem ser usados em conjunto ou individualmente, porém alteram as principais características do produto devido à perda de água e incorporação de substâncias aromáticas provenientes da fumaça do processo de defumação. Todavia esses métodos são ainda muito utilizados, especialmente em regiões de baixo acesso as redes de frio. (GONÇALVES, 2011).

Um dos métodos de conservação mais empregados na indústria de carnes é o congelamento, e segundo Singh e Heldman (2008), o congelamento tem sido amplamente utilizado nas indústrias de alimentos. O uso do método de conservação por congelamento tem crescido nos últimos anos devido ao crescimento populacional e da distância entre os locais de produção e centros urbanos exigindo assim períodos de armazenamento mais prolongados para garantir a distribuição de alimentos seguros durante todo o ano. (SILVA, 2000).

O conteúdo de água em peixes pode variar de 53 a 80 % do total (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005b) com presença de proteínas e lipídios em sua composição, portanto são alimentos altamente perecíveis, sendo necessário o emprego de métodos de conservação para estender a vida de prateleira e garantir a qualidade dos produtos congelados por longos períodos de armazenamento. O congelamento da carne do pescado transforma a maior parte da água em gelo reduzindo a deterioração do pescado. (GEROMEL; FORSTER, 1982). O segundo princípio envolvido no congelamento do pescado é a redução da temperatura, geralmente inferior a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , conseqüentemente diminuindo a ação de agentes deterioradores. (GEROMEL; FORSTER, 1982).

No Brasil, os setores de alimentos congelados e desidratados representam somente 8 % das indústrias alimentícias no país (ABIA, 2011), sendo ainda um número irrisório e que deve aumentar consideravelmente nos próximos anos devido à projeção de aumento da produção de alimentos no país. A grande vantagem do congelamento é que esse método minimiza as principais características do produto, diferentemente dos métodos de salga e secagem, ao mesmo tempo em que prolonga a vida de prateleira dos produtos cárneos em geral. Porém os efeitos desse processo nas características físicas de produtos a base de peixe foram poucos estudados, tendo um potencial para ser explorado e pesquisado com o objetivo de realizá-lo na indústria de maneira controlada e otimizada.

O congelamento baseia-se na redução da temperatura do alimento a temperaturas inferiores ao ponto de congelamento, ocorrendo a mudança de fase da água do estado líquido para estado sólido em forma de cristais de gelo. (FELLOWS, 2000b). Com o processo de congelamento, parte da água fica imobilizada em forma de cristais de gelo e ocorre simultaneamente a concentração de solutos dissolvidos na fase líquida, reduzindo a atividade de água do alimento (FELLOWS, 2000b), prevenindo assim o crescimento microbiano e minimizando as velocidades de reações químicas e enzimáticas no alimento. Com o congelamento ocorrem também mudanças químicas, físico-químicas, nutricionais, sensoriais e de textura. (RAHMAN *et al.*, 2009).

Os fatores mais importantes que podem influenciar o congelamento são a composição do alimento e as propriedades termofísicas como a densidade, entalpia, calor específico, condutividade térmica, e difusividade térmica (JIE *et al.*, 2003; RAHMAN *et al.*, 2009). Fatores externos também podem afetar o congelamento e estão relacionados com as condições físicas em que o congelamento ocorre, como a velocidade de congelamento, coeficientes de transferência de calor e de massa na superfície do alimento e o tipo de equipamento utilizado (LIND, 1991; RAHMAN *et al.*, 2009).

Existem diversos equipamentos de congelamento disponíveis com temperatura de congelamento, velocidade do ar, área de contato e capacidade de congelamento diferenciados. Segundo Rahman *et al.* (2009), diversos fatores devem ser considerados quando projetando um equipamento, como a quantidade de energia a ser removida (entalpia latente e sensível), a composição do alimento, a forma do alimento (homogênea ou não), as dimensões do alimento (área, altura, comprimento, etc.) e as propriedades físicas (densidade, ponto de congelamento, tempo de congelamento, calor latente, calor específico, e condutividade térmica) do alimento.

Quando o congelamento é realizado de forma correta, as alterações nas características nutricionais e sensoriais dos alimentos congelados são minimizadas. (FELLOWS, 2000b). Perda de qualidade como mudanças na qualidade da carne pode ocorrer quando o congelamento não é realizado de forma adequada devido a utilização de velocidades de congelamento inadequadas e flutuação na temperatura de armazenamento.

Para obter um alimento congelado de qualidade apresentando características sensoriais e nutritivas similares aos alimentos antes do congelamento é recomendado realizar um congelamento rápido no qual há formação de micro-cristais de gelo, ao invés do congelamento lento com formação de cristais maiores que desestruturam o alimento ao ser descongelado. No descongelamento do alimento, os pequenos cristais de gelo formados no congelamento rápido não rompem as paredes minimizando o efeito do congelamento nas características sensoriais do mesmo. Além disso, a água no estado sólido (gelo) possui maior volume, logo o gelo formado no espaço intercelular do alimento causa pressão nas membranas celulares ocasionando deformação. (GEROMEL; FORSTER, 1982).

Para conservação em longo prazo de alimentos, a temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  é recomendada para o armazenamento de alimentos (SILVA, 2000). A atividade de várias enzimas presentes naturalmente em alimentos é retardada pelo armazenamento à  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reduzindo a deterioração de forma significativa. (POTTER; HOTCHKISS, 1995). Segundo Potter e Hotchkiss (1995), as reações químicas não enzimáticas não são totalmente interrompidas à  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no entanto a velocidade das mesmas é reduzida.

Existem diversos estudos na literatura que analisaram o processo de congelamento de alimentos diversos utilizando diferentes aparatos experimentais e equipamentos, sendo os métodos mais comuns o método da curva de congelamento (CHEN; PAN, 1995; RAHMAN *et al.*, 2002; RAHMAN *et al.*, 2003) e o método utilizando o calorímetro diferencial de varredura (DSC) (PHAM, 1996; GUIZANI *et al.*, 2010; MATUDA *et al.*, 2011), que foram utilizados nesse estudo.

### 2.2.1 Curvas de congelamento

O congelamento implica na remoção do calor sensível para reduzir a temperatura do alimento para a temperatura de congelamento, seguido da eliminação do calor latente durante a mudança de fase onde a temperatura permanece praticamente constante. (FELLOWS, 2000b). As curvas de congelamento são utilizadas para verificar o comportamento da água presente no alimento durante a remoção do calor. São curvas em função da temperatura e do tempo e podem ser obtidas experimentalmente através do monitoramento da temperatura no ponto central de um alimento onde a velocidade de congelamento é

mais baixa (FELLOWS, 2000b), utilizando termopares e um sistema de aquisição de dados.

Apesar da maioria dos alimentos terem alto conteúdo de água em sua composição, o comportamento do congelamento é distinto da água devido a presença de diversos solutos nos alimentos que congelam a temperaturas diferenciadas. As curvas típicas que representam o comportamento do congelamento da água pura, de uma solução e de alimentos podem ser observadas na FIGURA 2.1.

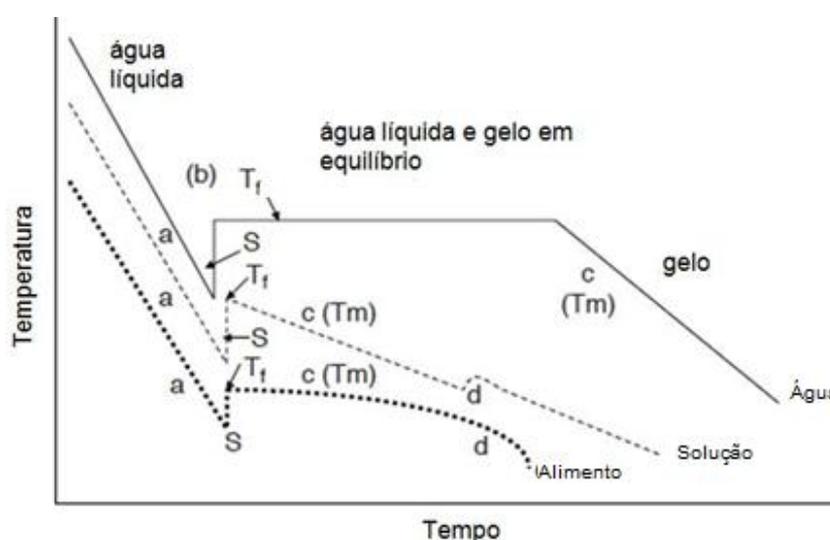


FIGURA 2.1 – Curvas de congelamento típicas da água, solução e alimento. S: super-resfriamento. a: temperatura de cristalização do gelo, b: temperatura inicial de congelamento, c: ponto final de congelamento, d: formação do primeiro cristal de soluto.

FONTE: RAHMAN *et al.* (2009).

A temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ) da água pura é  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mas durante o processo de congelamento é observado que a temperatura varia com o tempo de congelamento como pode ser visto na FIGURA 2.1. No início do congelamento, a temperatura inicial da água é maior que a temperatura de congelamento, a temperatura da água é reduzida abaixo da  $T_f$  e em seguida é restabelecida a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como descrito por Ibarz e Barbosa-Cánovas (2003), esse fenômeno ocorre devido a um super-resfriamento inicial da água, seguido do início da formação de cristais de gelo e liberação do calor latente de cristalização e com isso, a temperatura retorna rapidamente à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A temperatura permanece constante durante a mudança de fase da água líquida para gelo até ocorrer um segundo maior declínio da curva quando a temperatura começa a reduzir constantemente devido ao gelo possuir

maior condutividade térmica do que a água líquida. (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

Como pode ser observado na FIGURA 2.1, as curvas de congelamento de uma solução aquosa e de alimentos são diferentes da água pura. Similarmente ao comportamento da água pura, a temperatura é inicialmente reduzida abaixo da  $T_f$ . Com a formação dos primeiros cristais de gelo, ocorre a liberação do calor latente de cristalização e a temperatura volta a aumentar e atinge a  $T_f$ . Nesta etapa ocorre o início da mudança de fase da água do estado líquido para gelo com eliminação do calor sensível, e com isso a temperatura permanece praticamente constante. Segundo Fellows (2000b) e Ibarz e Barbosa-Cánovas (2003), nesta fase é observado que a temperatura de congelamento diminui continuamente devido a concentração de solutos na fase líquida da água e como pode ser constatado nas curvas de solução e alimento (FIGURA 2.1). Nesta etapa também ocorre a maior formação de gelo.

Diferente do comportamento da água pura, um segundo pico (ponto d) é observado durante o congelamento devido ao início da cristalização de um dos solutos presentes na solução com a liberação do calor latente de cristalização e com subsequente aumento de temperatura. A temperatura é reduzida continuamente até atingir um ponto onde não é mais possível congelar a água nas temperaturas normalmente utilizadas no congelamento de alimentos devido à alta concentração de solutos presentes na fase líquida não congelada. Neste ponto ainda existe a presença de água líquida denominada 'água ligada' que não congela a temperaturas de congelamento normalmente utilizadas. A temperatura do alimento continua a abaixar até atingir a temperatura do meio de congelamento.

O tempo de congelamento pode ser definido como sendo o tempo em que o centro geométrico do alimento leva para atingir certa temperatura final de congelamento (HELDMAN; LUND, 2007). A partir das curvas de congelamento, é possível determinar a  $T_f$ , a temperatura final de congelamento, as velocidades de congelamento e os tempos de congelamento.

Rahman *et al.* (2002) estudaram o método da curva de congelamento para determinar a  $T_f$  e também para validar se o mesmo pode ser utilizado para determinar a temperatura final de congelamento ( $T'_m$ ). No estudo foi utilizado gel de amido e solução de sacarose para testar o método com um aparato experimental de congelamento. A  $T'_m$  foi identificada na curva de congelamento onde o declive

(*slope*) começa a diminuir do maior valor do platô. Foi observado que os valores medidos de  $T'_m$  pelo método da curva de congelamento são muito próximos aos valores encontrados na literatura. Os autores sugerem que mais estudos deverão ser realizados para validação do método para outros alimentos.

Chen e Pan (1995) definiram as velocidades de congelamento sendo estimadas como a metade da espessura do alimento dividido pelo tempo (em horas) para a temperatura no centro geométrico do alimento diminuir de 0 a -5 °C (zona crítica com maior formação de cristais de gelo) e de 0 a -18 °C (congelamento completo). O tempo de congelamento pode ser definido como o tempo para a temperatura central do alimento atingir uma temperatura desejada, normalmente estabelecida em -18 °C. (MARINI *et al.*, 2014; POTTER; HOTCHKISS, 1995).

As curvas de congelamento também podem ser utilizadas para caracterizar o congelamento como rápido ou lento dependendo do perfil da curva obtida. As curvas apresentam perfis distintos entre os dois tipos de congelamento como é retratado na FIGURA 2.2. A Figura ilustra a diferença entre a curva de congelamento lento a qual passa pelas etapas descritas anteriormente e permanece mais tempo dentro de uma faixa chamada de zona crítica (0 a -5 °C) e a curva de congelamento rápido com um ponto próximo da zona crítica com subsequente declínio brusco da temperatura sem as etapas adicionais observadas no congelamento lento. De acordo com Fellows (2000b), o tempo que leva para um alimento sendo congelado passar pela zona crítica determina o número e o tamanho dos cristais e conseqüentemente o tipo de congelamento.

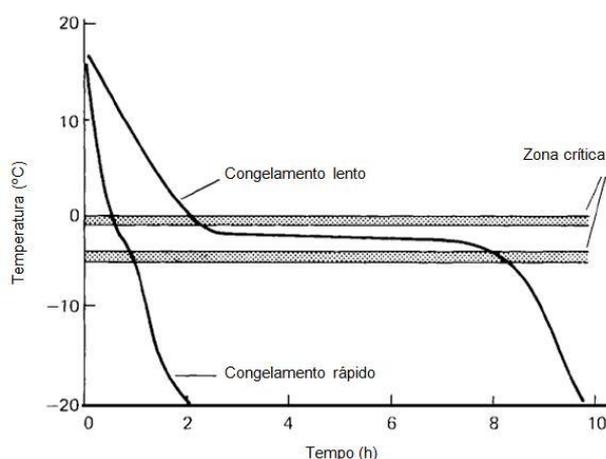


FIGURA 2.2 – Curvas de congelamento em função da temperatura e tempo, típicas de congelamento rápido e congelamento lento.  
FONTE: FELLOWS (2000b)

Marini *et al.* (2014) obtiveram as curvas de congelamento para salsicha, mortadela e CMS em um túnel de congelamento automático (TC-2214, Recrusul, Brasil) de uma unidade industrial processadora de carne de frango. Este equipamento possui níveis múltiplos com um sistema de carga/descarga para que o produto seja transportado automaticamente do ponto de início ao final. (MARINI, 2008). O congelamento é realizado por um sistema de evaporadores usando fluxo de ar contracorrente por convecção forçada. Segundo Marini (2008), este sistema é usado para refrigerar e congelar produtos alimentícios já embalados com capacidade congelamento que varia de 6,000 a 20,000 kg/h.

O congelamento dos alimentos em túnel de congelamento industrial é realizado com os produtos dispostos em embalagens primárias e secundárias para evitar perda de qualidade dos mesmos. Nesse estudo em nível industrial, as sondas de temperatura foram distribuídas nas camadas externas e internas dos produtos dispostos em embalagens secundárias, e uma sonda registrou a temperatura ambiente no decorrer dos experimentos. A FIGURA 2.3 mostra cinco curvas de congelamento para salsicha sendo que cada curva representa uma sonda que foi inserida em camadas externas e internas das embalagens, e uma sonda foi utilizada para monitorar a temperatura ambiente.

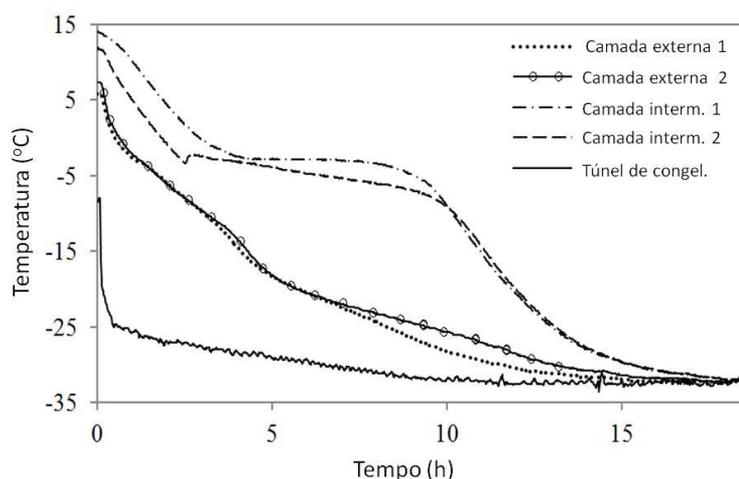


FIGURA 2.3. Curvas de congelamento de salsicha em túnel de congelamento industrial.

FONTE: MARINI *et al.* (2014)

Os autores observaram que as duas curvas de congelamento das camadas externas apresentaram comportamento distinto das camadas intermediárias e que o tempo de congelamento foi menor para os produtos dispostos nas camadas

externas. As curvas das camadas externas possuem comportamento característico de congelamento rápido sem um platô definido, já as curvas das camadas internas apresentaram um platô da temperatura no qual ocorre pouca mudança de temperatura representando a etapa de mudança de fase, e um comportamento característico de congelamento lento. Esse comportamento pode ser explicado já que o produto disposto nas camadas externas está com maior influência da troca de calor por convecção forçada de ar refrigerado do que condução de calor, a qual as camadas internas estão mais submetidas. A  $T_f$  da salsicha foi de aproximadamente  $-2,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e teve pouca variação entre as sondas colocadas em diferentes camadas, como esperado, pois esta é uma propriedade do material.

### 2.2.2 Calorímetro Diferencial de Varredura

O calorímetro diferencial de varredura ou do inglês *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) é um equipamento frequentemente utilizado para análises térmicas de materiais que sofrem mudanças químicas e físicas em função da temperatura (BILIADERIS, 1983). Algumas aplicações comuns do DSC são para o estudo das mudanças que ocorrem em alimentos nas condições de processamento nas temperaturas de aquecimento e congelamento. Mudanças no material (absorção ou liberação do calor) causam uma variação no fluxo de calor quando comparado a um material inerte que é aquecido ou resfriado na mesma velocidade, e essas mudanças são registradas como um pico no DSC. (BILIADERIS, 1983). Cada processo tem uma curva de transição característica, sendo que a fusão é um processo endotérmico e a cristalização é um processo exotérmico.

Curvas endotérmicas típicas da fusão do gelo obtidas usando o equipamento DSC podem ser observadas na FIGURA 2.4. A fusão do gelo ou o ponto de congelamento é geralmente caracterizado no pico endotérmico durante a fusão. (GOFF *et al.*, 1993; RAHMAN, 2004). Esse método fornece uma determinação exata quando um pico acentuado é obtido (RAHMAN, 2004), como pode ser visto no ponto “a” da FIGURA 2.4b. O pico endotérmico acentuado na fusão similar à água pura é obtido (FIGURA 2.4b) quando a amostra contém principalmente água livre (RAHMAN, 2006).

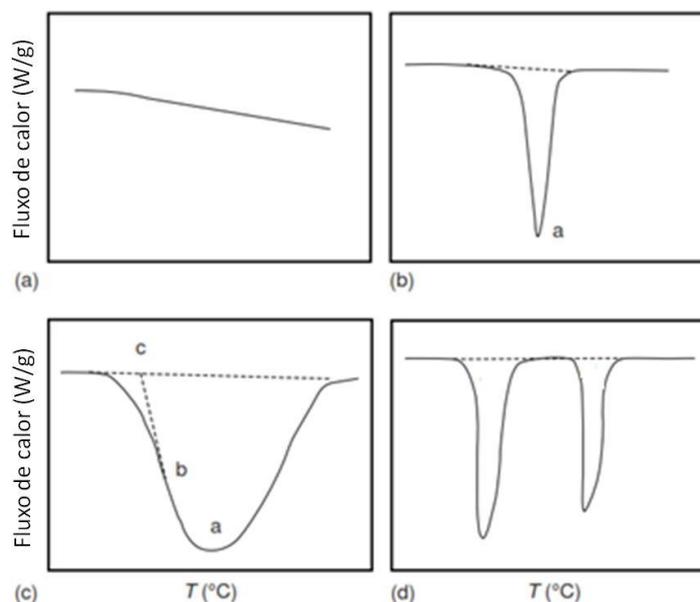


FIGURA 2.4. Curvas de fusão típicas do DSC para (a): amostras sem água congelável; (b): amostra com água congelável e pico acentuado; curva (c): amostra com água congelável e pico aberto; (d) amostras com água no estado metaestável, identificando os pontos a: temperatura do pico; b: máxima inclinação da endoterma; c: temperatura inicial de congelamento.

FONTE: RAHMAN (2006)

Não é observado um pico para amostras contendo água não congelável (FIGURA 2.4a). Para amostras contendo água no estado metaestável como observado para a goma da *Acacia Senegal* (FIGURA 2.4c) são obtidos vários picos no DSC (RAHMAN *et al.*, 2009).

Segundo Rahman (2006), a identificação do ponto de congelamento é mais difícil de ser determinado para picos mais abertos, devido à extensa variação no conteúdo de água em alimentos (RAHMAN *et al.*, 2009). Nesse caso, outros pontos precisam ser localizados como ilustrado na FIGURA 2.4c, como a temperatura do pico (ponto a), máxima inclinação da endoterma (ponto b) e a temperatura inicial de congelamento (ponto c) fazendo a extrapolação de uma linha tangente à curva até a linha base. A temperatura *onset* (ponto c) é considerada como  $T_f$  nesse método.

Segundo Rahman *et al.* (2009), a maior desvantagem do método DSC é identificar exatamente o ponto de congelamento. Os autores apontam outras dificuldades no método DSC como o custo do equipamento e a dificuldade de obtenção de amostras representativas quando trabalhando com amostras multicomponentes como alimentos. Adicionalmente, o uso de diferentes velocidades

de resfriamento causa o deslocamento do pico. Os autores citaram que o aumento da velocidade de resfriamento desloca o pico para temperaturas maiores.

Como citado anteriormente, a temperatura inicial de congelamento é geralmente determinada a partir da curva endotérmica de fusão ao invés da curva exotérmica de congelamento, ou seja, é determinado o ponto de fusão do gelo. (RAHMAN *et al.*, 2009). As velocidades de aquecimento e congelamento normalmente utilizadas nos experimentos variam de 2 °C/min a 10 °C/min e pequenas quantidades de amostras (5 a 140 mg) são colocadas em painéis de alumínio fechadas hermeticamente (HAMDAMI *et al.*, 2004; RAHMAN *et al.*, 2009; GUIZANI *et al.*, 2010). O equipamento geralmente é inicialmente calibrado com água destilada ou índio (WANG e KOLBE, 1991; BAI *et al.*, 2001; GUIZANI *et al.*, 2010; MATUDA *et al.*, 2011).

### 2.2.3 Temperatura inicial de congelamento

A temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ) é definida como a temperatura na qual os primeiros cristais de gelo começam a se formar, ou seja, ambas as fases existem em equilíbrio - os cristais de gelo (fase sólida) existem em equilíbrio com a água (fase líquida) em um alimento (FELLOWS, 2000b; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; RIBERO *et al.*, 2007; RAHMAN *et al.*, 2009). Se os processos de congelamento e fusão são completamente reversíveis, a temperatura de congelamento é a mesma que a de fusão do gelo. (RAHMAN *et al.*, 2009). A temperatura inicial de congelamento também é denominada na literatura de temperatura de congelamento, ponto de congelamento ou ponto de congelamento de equilíbrio.

A temperatura de congelamento da água pura é 0 °C e como a água contida em alimentos contém sólidos solúveis que abaixam o ponto de congelamento da água, a temperatura de congelamento dos alimentos é abaixo de 0 °C. Com o decorrer do congelamento, a quantidade de sólidos solúveis na fração líquida da água aumenta causando a diminuição gradativa da temperatura de congelamento que assim varia com o tempo de congelamento. A água pura possui um único ponto de congelamento, já os alimentos possuem uma faixa de congelamento por serem uma mistura de componentes e o calor latente é liberado gradualmente nesta faixa de temperatura. (JAMES *et al.*, 2005).

Os alimentos crus com alto teor de umidade possuem o ponto de congelamento entre 0 e  $-3,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e alimentos com baixo conteúdo de umidade possuem temperaturas de congelamento inferiores devido ao alto teor de sólidos. (RAHMAN *et al.*, 2009). Segundo Boonsupthip e Heldman (2007), a temperatura inicial de congelamento obtida experimentalmente para 200 produtos alimentícios com alto teor de umidade ( $>70\%$  água), como vegetais, carnes, frutos do mar e laticínios, variaram entre  $-0,1$  a  $-3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A temperatura de congelamento da carne é em torno de  $-1,0$  a  $-2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  com teor de umidade de 55 a 70% (FELLOWS, 2000b; IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). No caso de peixes com conteúdo de umidade ( $X_w$ ) entre 50-81%, a temperatura de congelamento relatada é de  $-0,6$  a  $-3,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; RAHMAN *et al.*, 2009). Rahman *et al.* (2009) relacionaram a temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ) para algumas espécies de peixe com os respectivos valores do fração mássica de água ( $X_w$ ) resumidas na TABELA 2.3.

TABELA 2.3 – Temperatura inicial de congelamento de diferentes peixes (RAHMAN *et al.*, 2009 modificada).

| Material          | $X_w^1$ | $T_f(^{\circ}\text{C})$ | Fonte                       |
|-------------------|---------|-------------------------|-----------------------------|
| Atum              | 0,700   | -2,2                    | ASHRAE (1981)               |
| Carpa             | 0,778   | -0,8                    | Mannapperuma e Singh (1989) |
| Bacalhau          | 0,500   | -3,6                    | Pham (1987)                 |
| Bacalhau          | 0,780   | -2,2                    | Murakami e Okos (1989)      |
| Bacalhau          | 0,820   | -0,9                    | Pham (1987)                 |
| Bagre             | 0,803   | -1,0                    | Murakami e Okos (1989)      |
| Haddock           | 0,803   | -2,9                    | Charm e Moody (1966)        |
| Haddock           | 0,836   | -0,6                    | Dickerson (1968)            |
| Pollock do Alasca | 0,790   | -2,2                    | ASHRAE (1981)               |
| Salmão            | 0,670   | -2,2                    | Murakami e Okos (1989)      |
| Tilápia           | 0,803   | -1,0                    | Chen e Pan (1995)           |
| Truta             | 0,803   | -1,0                    | Murakami e Okos (1989)      |

1  $X_w$ , fração mássica de água.

Como pode ser observado na TABELA 2.3,  $T_f$  apresentou valores entre  $-0,57$  e  $-3,57\text{ }^{\circ}\text{C}$  para diferentes espécies de peixes. Chen e Pan (1995) apontam que a temperatura inicial de congelamento varia com espécies de peixe, composição, época de pesca e frescor do peixe.

A tilápia com conteúdo de umidade de 80,3 % apresentou  $T_f$  de  $-1,03\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na mesma tabela, observa-se também que ocorre variação na  $T_f$  dentro da mesma

espécie. Estudos anteriores apontam que existe uma variação da  $T_f$  para mesma espécie de peixe, como *haddock*, o qual a temperatura inicial de congelamento variou de -0,57 a -2,94 °C com  $X_w$  similares (~80 %) (CHARM; MOODY, 1966; DICKERSON, 1968 *apud* RAHMAN *et al.*, 2009). Similarmente, a  $T_f$  variou entre -0,90 e -2,20 °C para  $X_w$  em torno de 78 a 82 %.

A temperatura inicial de congelamento comumente utilizado nos cálculos é a temperatura na qual os primeiros cristais de gelo se formam. (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). Em design de processos de congelamento, a temperatura de congelamento é importante, pois é a etapa do processo onde ocorre a maior remoção do calor latente do alimento. (RAHMAN e DRISCOLL, 1994).

Segundo Rahman *et al.* (2002), o ponto inicial de congelamento é uma das propriedades termodinâmicas mais importantes de um alimento congelado, utilizado para estimar propriedades termofísicas devido à descontinuidade apresentada neste ponto. Essa propriedade pode ser utilizada para calcular ou determinar outras propriedades como a massa molar, atividade de água, água livre, ligada e congelada, entalpia de congelamento, e para construção de diagramas de estado (RAHMAN *et al.*, 2002; RIBERO *et al.*, 2007; RAHMAN *et al.*, 2009). Conseqüentemente esta propriedade é essencial nos estudos dos processos de congelamento e descongelamento dos alimentos. Além disso, o ponto de congelamento é utilizado nos modelos matemáticos para estimação do tempo de congelamento utilizando a equação de Plank ou equações similares (RAHMAN *et al.*, 2002).

Rahman e Driscoll (1994) estabeleceram o ponto de congelamento ou de equilíbrio como a temperatura na qual a velocidade mais lenta de congelamento é observada na curva de congelamento, ou seja, um platô da temperatura relativamente longo com a mudança de temperatura (o número máximo de leituras consecutivas idênticas). A FIGURA 2.5 apresenta uma curva de congelamento típica indicando os pontos mais importantes. O super-resfriamento (ponto a) ocorre e a temperatura no centro da amostra abaixa até uma temperatura inferior ao ponto de congelamento. No início da cristalização do gelo (a), a temperatura sobe rapidamente até o ponto de congelamento (b) devido à liberação do calor de fusão, sendo que o maior ponto na curva de congelamento é a temperatura inicial de congelamento (b). (RAHMAN e DRISCOLL, 1994).

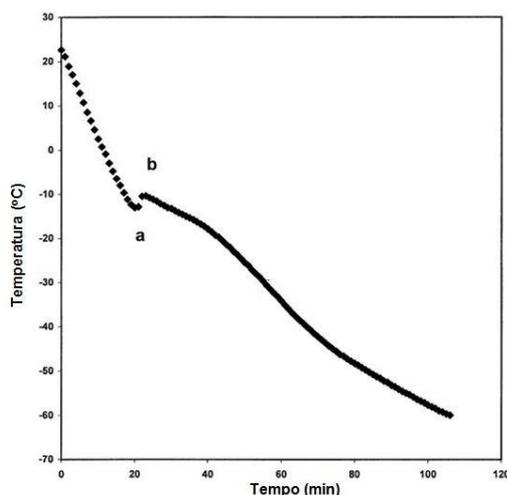


FIGURA 2.5 Curva de congelamento de xarope de sacarose indicando o super-resfriamento (a) e a temperatura inicial de congelamento (b).  
 FONTE: RAHMAN *et al.* (2002)

Como pode ser observado na FIGURA 2.6 para gel de amido, a inclinação ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) é próxima de zero na temperatura inicial de congelamento. A curva de congelamento do gel de amido não apresentou o ponto de super-resfriamento (a), logo o ponto “a” não está indicado na FIGURA 2.6a.

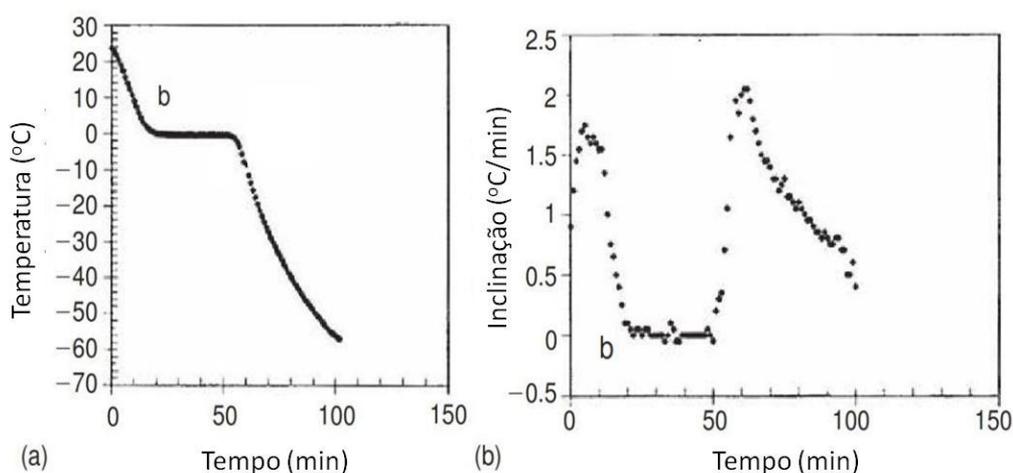


FIGURA 2.6 Curva de congelamento e inclinação de gel de amido indicando a temperatura inicial de congelamento (b).  
 FONTE: RAHMAN *et al.* (2002)

Outro método para determinar a temperatura de congelamento é através da análise utilizando o calorímetro de varredura diferencial (DSC) com a obtenção de curvas de fluxo de calor. Bai *et al.* (2001) determinou o ponto de congelamento de maçãs analisando as curvas endotérmicas de fusão, sendo que o ponto de

congelamento foi considerado como a intersecção da linha tangente e linha base para o lado esquerdo do pico de fusão como pode ser observado na FIGURA 2.7 e denominado de ponto *onset* no *software* do DSC.

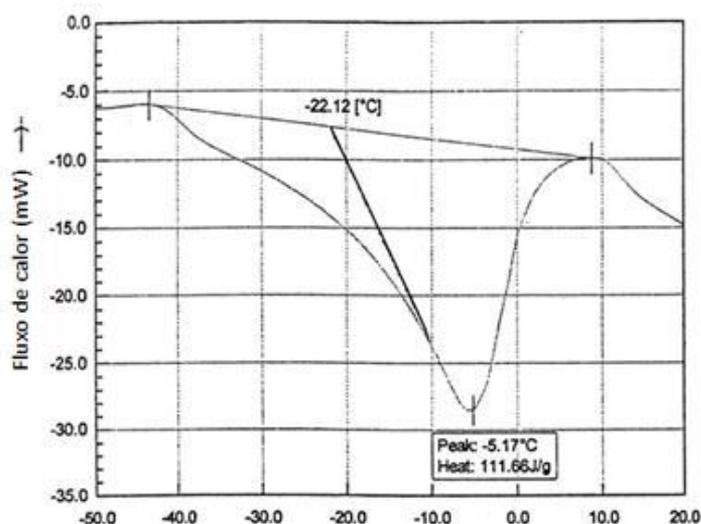


FIGURA 2.7 – Curva típica do DSC para determinação da temperatura inicial de congelamento de maçãs.  
FONTE: BAI *et al.* (2001)

A TABELA 2.4 resume os aspectos positivos e negativos dos dois métodos mais empregados para a determinação da temperatura inicial de congelamento, o método da curva de congelamento e método do DSC. Como pode ser observado na tabela, as curvas de congelamento é um método simples, econômico e eficaz por utilizar um aparato experimental de baixo custo, utilizar amostras representativas e determinar a  $T_f$  de forma mais fácil para alimentos com alto teor de umidade que são geralmente submetidos ao processo de congelamento.

TABELA 2.4 – Principais aspectos positivos e negativos dos métodos da curva de congelamento e do DSC utilizados para a determinação da temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ).

| Método                       | Aspectos positivos   | Aspectos negativos  |
|------------------------------|--|---|
| <b>Curva de congelamento</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Simples e econômico - necessário somente um aparato experimental consistindo de termopares e um sistema de coleta e registro de dados;</li> <li>- Pode utilizar amostras de alimentos representativas;</li> <li>- Mais simples a obtenção da <math>T_f</math> para alimentos com alto conteúdo de umidade.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Não obtém a entalpia e o calor específico.</li> </ul>  |
| <b>DSC</b>                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Muitas informações podem ser obtidas de um só termograma;</li> <li>- É possível analisar os dados no software do equipamento e obter os valores de <math>T_f</math>, entalpia e calor específico de forma rápida.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- DSC é um equipamento caro e exige um operador altamente treinado para operação do instrumento de forma correta;</li> <li>- Pequenas amostras (10-50 mg) são utilizadas. Alimentos não são homogêneos dificultando a obtenção de uma amostra representativa;</li> <li>- Difícil a obtenção da <math>T_f</math> para picos abertos que são obtidos para alimentos com alto conteúdo de umidade.</li> </ul> |

#### 2.2.4 Tempo de congelamento

O tempo de congelamento é um parâmetro importante para o design de sistemas de congelamento, pois representa o tempo que o alimento deve permanecer dentro do equipamento de congelamento. (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; HELDMAN; LUND, 2007). Segundo Ibarz e Barbosa-Cánovas (2003) e Heldman (2007), a definição mais aceita para esse parâmetro é o tempo necessário para reduzir a temperatura do centro geométrico do alimento de uma temperatura inicial até uma temperatura final estabelecida.

De acordo com Fellows (2000b), é difícil definir precisamente o tempo de congelamento e cita duas abordagens: o tempo de congelamento efetivo e o tempo de congelamento nominal. O tempo de congelamento efetivo mede o tempo que o alimento permanece no freezer e é o tempo requerido para abaixar a temperatura central do alimento de uma temperatura inicial até um valor pré-determinado, conforme definido por Ibarz e Barbosa-Cánovas (2003) e Heldman e Lund (2007). O

tempo de congelamento nominal pode ser usado como um indicador do dano ao alimento, sendo o tempo entre a superfície do alimento atingir 0 °C e o centro térmico atingir 10 °C abaixo da temperatura inicial de congelamento.

Fellows (2000b) descreveu que o calor é conduzido do interior de um alimento para a superfície e removido pelo meio que está na temperatura de congelamento, sendo que os fatores que afetam a transferência de calor são: a condutividade térmica do alimento, a área do alimento disponível para a transferência de calor, o tamanho do alimento, a diferença de temperatura entre o alimento e a temperatura do meio de congelamento, o efeito isolante do filme de ar em torno do alimento e a utilização de embalagem (considerada uma barreira adicional a transferência de calor).

O tempo de congelamento é considerado um dos fatores de maior importância para elaboração ou seleção de um sistema de congelamento para garantir a qualidade dos alimentos congelados, pois auxilia na determinação da capacidade do sistema (SINGH; HELDMAN, 2001).

Medidas experimentais do tempo de congelamento podem ser realizadas para verificar os modelos matemáticos utilizados ou quando os cálculos são complicados. O experimento deve ser planejado para simular precisamente as condições do processo que será estudado e o perfil de congelamento deve ser realizado para pelo menos um ponto. (SINGH; HELDMAN, 2001). Se somente um ponto for medido para obter o perfil de congelamento, os autores sugerem que o sensor seja inserido no ponto de resfriamento mais lento do alimento (ponto central do alimento) ou em uma posição estabelecida que seja o mais próximo deste ponto.

## 2.3 MÉTODOS DE CONGELAMENTO

Atualmente existem diversos métodos de congelamento disponíveis para conservação de alimentos e a escolha do método ideal vai depender do produto que deseja congelar, a finalidade do congelamento, o custo operacional e do equipamento, qualidade desejada do produto congelado e tempo que deseja manter o produto congelado. (SILVA, 2000). Os métodos de congelamento mais empregados são os sistemas de congelamento por contato direto e por contato indireto, baseado no tipo de contato da superfície do produto com o meio de refrigeração. (HELDMAN; LUND, 2007).

### 2.3.1 Sistema por contato direto

O sistema por contato direto é realizado pelo contato do refrigerante diretamente com o produto para que o mesmo tenha o máximo de contato com o refrigerante utilizado. Como por exemplo, os congeladores de imersão em que o alimento é conduzido a um banho com líquido refrigerante (nitrogênio ou dióxido de carbono) e o congelamento ocorre rapidamente. (SINGH; HELDMAN, 2008). Esse sistema é altamente eficaz quando não existem barreiras a transferência de calor do líquido refrigerante e produto, como pode ocorrer se qualquer tipo de embalagem for utilizado. Pode ser empregado ar a baixa temperatura se movendo a alta velocidade ao redor do produto ou pode ser utilizado líquidos refrigerantes que mudam de fase durante o congelamento, ambos possuem o objetivo comum de garantir um congelamento rápido do produto alimentício. (HELDMAN; LUND, 2007).

### 2.3.2 Sistema por contato indireto

O sistema por contato indireto é o mais utilizado para o congelamento de alimentos no qual o alimento é separado do refrigerante por uma barreira física. A barreira pode ser a embalagem do produto em congeladores por corrente de ar ou no caso de congeladores de placas, a barreira é um componente estrutural do congelador. (SINGH; HELDMAN, 2001).

Nos congeladores de placas, o alimento é mantido entre placas super-resfriadas ou pode estar em contato com uma única placa, entretanto a eficiência do último sistema é menor. (SINGH; HELDMAN, 2001). O congelador de placas não é sempre a melhor alternativa para produtos de tamanhos e formas diferenciados sendo para esse propósito mais empregado os congeladores por corrente de ar.

Os congeladores por corrente de ar podem ser os mais simples como as câmaras frigoríficas onde o produto é colocado na câmara com circulação de ar forçado sob baixas temperaturas que circula em torno do produto até atingir o congelamento desejado. Esse sistema é descontínuo com alto tempo de congelamento devido à baixa velocidade do ar em torno do produto, além do menor contato do alimento e o ar frio. Também existem os congeladores contínuos por circulação de ar forçado onde o produto é disposto sob uma cinta transportadora adaptado em bandeja, esteira ou espiral dependendo do produto, que se move através de uma corrente de ar que circula a uma alta velocidade e promove o

congelamento em menor tempo. (SINGH; HELDMAN, 2001). Este sistema de congelamento é o mais empregado em nível industrial que podem ser operado dentro de uma câmara ou túnel de congelamento. O fluxo de ar pode ser paralelo ou contracorrente ao fluxo de produto.

Além da refrigeração em nível industrial, a refrigeração é usada em ambientes domésticos, comerciais e em agroindústrias de pequeno porte. A refrigeração doméstica compreende principalmente a fabricação de refrigeradores domésticos e *freezers* (FERRAZ, 2008), sendo que *freezers* e os compartimentos *freezers* de refrigeradores domésticos geralmente operam abaixo de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ANDERSON *et al.*, 2004). O processo de congelamento em congeladores domésticos é lento, porém economicamente acessível. (SILVA, 2000; GAVA *et al.*, 2008). Na refrigeração comercial são usados refrigeradores de grande porte e os equipamentos industriais geralmente são maiores do que os comerciais. (FERRAZ, 2008).

Alimentos congelados comercialmente geralmente passam pelo congelamento rápido. Segundo Anderson *et al.* (2004), novos refrigeradores domésticos possuem um compartimento de congelamento rápido que foi introduzido pelos fabricantes desses equipamentos com o objetivo de otimizar o congelamento de produtos alimentícios em nível doméstico pela simulação de aplicações comerciais que utilizam o congelamento rápido.

O funcionamento de um refrigerador doméstico baseia-se no sistema de compressão mecânica de vapor, ilustrado na FIGURA 2.8, a partir de conceitos de calor e trabalho. Os refrigeradores mecânicos possuem quatro partes essenciais: um evaporador (refrigerador), um compressor, um condensador e uma válvula de expansão. Um fluido refrigerante circula entre as quatro partes do refrigerador, alternando o estado de líquido a gasoso e novamente em líquido. (FELLOWS, 2000a). Os refrigeradores domésticos e *freezers* atuais utilizam o refrigerante R134a.

Os sistemas de refrigeração maiores, como câmaras frigoríficas, possuem o mesmo princípio de funcionamento, diferindo principalmente no número de unidades de evaporação, compressão, condensação e expansão. (FERRAZ, 2008).

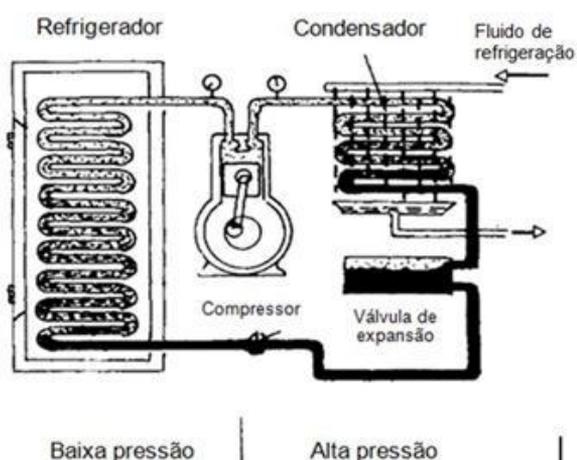


FIGURA 2.8 – Refrigerador mecânico (compressão-expansão). (De Patchen, 1971).  
 FONTE: FELLOWS (2000a)

De forma geral, no evaporador, o líquido refrigerante evapora sob pressão reduzida, absorvendo o calor latente de vaporização e resfriando o ambiente interno do refrigerador. O vapor refrigerante sai do evaporador para o compressor, aumentando a pressão, segue para o condensador que mantém a alta pressão e condensa o vapor. O líquido a alta pressão passa através da válvula de expansão, reduzindo a pressão e reinicia o ciclo de refrigeração. O evaporador é o elemento mais importante do refrigerador, pois as outras partes são usadas para o reciclo do fluido refrigerante. (FELLOWS, 2000a).

## 2.4 MÉTODOS DE COCÇÃO

O calor empregado no aquecimento de alimentos pode ser aplicado sob diferentes formas, como calor seco, calor úmido ou através de óleo quente ou aquecimento por infravermelho. (RAMESH, 2007). Os métodos de cocção mais comuns empregados para hambúrgueres são o assamento, grelhamento e fritura. O assamento e grelhamento são formas de aquecimento por calor seco enquanto a fritura é um método que utiliza gordura quente.

Essas operações unitárias modificam a qualidade sensorial dos alimentos e prolongam a vida de prateleira pela destruição térmica de micro-organismos e redução da atividade de água na superfície dos produtos alimentícios. (FELLOWS, 2006). A textura, sabor e aroma são as características sensoriais que são modificadas com esses tratamentos térmicos que também aumentam a palatabilidade dos alimentos. (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005a). Porém, a atividade de água

do produto final não é baixa o suficiente sendo necessário utilizar métodos de conservação adicionais como refrigeração ou embalagem para prolongar a vida de prateleira. (ORDÓÑEZ *et al.*, 2005a).

A fritura é uma operação unitária rápida que utiliza gorduras e óleos como meio de transferência de calor. Esse método tem sido evitado por estar relacionado ao aumento da incidência de doenças cardiovasculares e obesidade (THOMPSON; MANORE; SHEESHKA, 2007). A comercialização e publicidade de frituras em geral são proibidas em escolas das redes pública e privada de ensino do país (BRASIL, 2007). Devido ao aumento da preocupação com a saúde e a adoção de uma alimentação mais saudável, os consumidores têm utilizado preferencialmente os métodos por assamento e grelhamento que foram focados nesse trabalho.

#### 2.4.1 Assamento e grelhamento

O assamento é um método lento de cocção, porém possui vantagem de processar grande quantidade de alimento que pode ser cozido uniformemente. (RAMESH, 2007). As temperaturas de cocção usadas em fornos variam de 100 °C (muito lento) a até aproximadamente 260 °C (muito quente). (RAMESH, 2007).

O assamento utiliza ar aquecido e engloba concomitantemente a transferência de massa e de calor. O calor é transferido para dentro do alimento por condução através da bandeja e por convecção pelo ar que o circunda. O alimento parcialmente perde água por evaporação a qual é transferida para o ar aquecido e removida do forno (FELLOWS, 2006). Segundo Fellows (2006), fornos comerciais possuem ventiladores para a geração de correntes de convecção, que promovem a distribuição uniforme de calor no forno e, conseqüentemente, aumenta os coeficientes de transferência de calor e a eficiência do equipamento.

O grelhamento é outro método de aplicação de calor seco no qual o alimento é colocado sob uma superfície quente, fonte de calor, usualmente uma grelha de metal. Calor radiante é direcionado na superfície do alimento que é rapidamente aquecido. (RAMESH, 2007). Segundo Ordóñez *et al.* (2005a), ocorre a formação de crosta na superfície do alimento assado ou grelhado devido à evaporação de água. Mudanças químicas também ocorrem na superfície do alimento que atinge temperaturas próximas ao do meio de transmissão de calor.

## 2.5 ESTUDOS SOBRE A DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL DE CONGELAMENTO

Marini *et al.* (2014) estudaram o processo de congelamento e descongelamento de salsicha, mortadela e CMS de frango em túnel de congelamento industrial. Os parâmetros do congelamento e descongelamento (tempo de congelamento e descongelamento, temperatura inicial e final de congelamento e descongelamento) foram determinados a partir das curvas de congelamento e descongelamento medidas experimentalmente em escala industrial. Foi constatado que o tempo de congelamento é influenciado pelo tipo de embalagem utilizada e a pela posição do produto dentro da embalagem. A temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ) não variou com a posição da sonda colocada em diferentes pontos no produto, como esperado, pois a  $T_f$  é uma propriedade do material.

Ribero *et al.* (2007) determinaram a  $T_f$  do queijo mussarela utilizando um aparato de resfriamento experimental para obtenção das curvas de congelamento. A  $T_f$  foi obtida pela extrapolação do platô da temperatura para o lado esquerdo da curva de congelamento. Eles concluíram que outros sólidos solúveis além do NaCl presentes na fase aquosa contribuem para depressão do ponto de congelamento do queijo mussarela.

Outros estudos determinaram a  $T_f$  de alimentos diversos, como gelatina bovina (RAHMAN *et al.*, 2010), pão (MATUDA *et al.*, 2011), fatias de maçã (BAI *et al.*, 2001), tâmaras (GUIZANI, *et al.*, 2010), entre outros. A  $T_f$  foi também estimada a partir de modelos matemáticos (RAHMAN, 1994) e de dados da composição centesimal de alimentos (MURAKAMI; OKOS, 1996; PHAM, 1996), da composição de produtos cárneos (VAN DER SMAN; BOER, 2005) e tabelas de composição nutricional de alimentos (MILES *et al.*, 1997). Porém, são escassos os dados experimentais de  $T_f$  para tilápia e seus produtos, e não foram encontrados estudos para a determinação da  $T_f$  do fishburguer a partir dos métodos de DSC e curvas de congelamento.

Rahman e Driscoll (1994) determinaram a  $T_f$  de frutos do mar invertebrados pelo método da curva de congelamento e encontram valores que variaram entre -0,5 a -2,07 °C. Foi obtido a  $T_f$  de -1,4 °C para carne de atum (*Thunnus tongol*) utilizando o método da curva de congelamento (RAHMAN *et al.*, 2003). Sablani *et al.* (2007)

usaram o DSC e o método da curva de congelamento para determinar a  $T_f$  de peixe serra-tigre (*Scomberomorus commerson*) e encontraram valores entre -0,68 a -1,78 °C.

## 2.6 MUDANÇAS EM PRODUTOS À BASE DE PEIXE COM O CONGELAMENTO E A COCÇÃO

O congelamento paralisa o crescimento microbiano e estudos comprovam que o congelamento causa a redução do número de bactérias em peixes. A contagem de bactérias aeróbias totais de fishburgueres de corvina árabe (*Argyrosomus heinii*) (AL-BULUSHI *et al.*, 2005) e salsicha de corvina-de-boca-amarela (*Atractoscion aequidens*) (RAHMAN *et al.*, 2007) foram reduzidas significativamente com 3 meses de armazenamento congelado (-20 °C).

Alguns estudos foram realizados em *fish fingers* de diferentes espécies armazenados congelados (-18 °C) verificando-se que as características sensoriais e químicas não sofreram alterações por até 5 meses (TOKUR *et al.*, 2006) e tiveram estabilidade microbiológica e química por até 8 meses (CAKLI *et al.*, 2005). O valor de peróxido de salsichas de peixe foi mantido por 3 meses a -20 °C. (AL-BULUSHI *et al.*, 2011).

Tokur *et al.* (2004) avaliaram possíveis mudanças nas qualidades sensoriais e químicas (análises de índice de peróxido, nitrogênio básico total volátil, teste TBA - ácido tiobarbitúrico, pH e ácido graxos livres) para o fishburguer de tilápia (*Oreochromis niloticus*). Foi concluído que o produto se mantém aceitável durante 8 meses de armazenamento congelado a -18 °C.

Alguns estudos monitoraram as mudanças nas qualidades microbiológicas, químicas e sensoriais do fishburguer (MAHMOUDZADEH *et al.*, 2010; OZOGUAL; UÇAR, 2013; VANITHA *et al.*, 2013a) e de outros produtos à base de peixe (AL-BULUSHI *et al.*, 2005; NINAN; BINDU; JOSEPH, 2010; REZAEI; HEDAYATIFARD, 2013) durante a armazenagem congelada. Alguns trabalhos investigaram mudanças químicas e sensoriais (TASKAYA *et al.*, 2003; KOSE *et al.*, 2009; VANITHA *et al.*, 2013b) do fishburguer durante o armazenamento refrigerado.

Nos estudos citados anteriormente, as características sensoriais foram avaliadas usando um painel treinado que avaliaram parâmetros, como cor, odor, sabor, aceitação geral e textura usando uma escala hedônica de 5 a 9 pontos,

sendo que a textura não foi avaliada instrumentalmente. A textura tem uma função importante na percepção da qualidade de produtos cárneos. (FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.*, 2006). O aumento da dureza e de outros parâmetros de textura é indesejável, pois pode afetar a aceitação do produto pelos consumidores. (GANHÃO; MORCUENDE; ESTÉVEZ, 2010).

Estudos sobre os efeitos de diferentes métodos de cocção nas propriedades químicas e físico-químicas foram realizados para filés de jundiá (*Rhamdia quelen*) (WEBER *et al.*, 2008), filés de sardinha (*Sardina pilchardus*) (GARCÍA-ARIAS *et al.*, 2003) e fishburguer de jundiá (*Rhamdia quelen*) (BOCHI *et al.*, 2008). HassabAlla *et al.* (2009) estudaram os efeitos de três métodos de cocção (assado, frito e grelhado) e armazenagem congelada por 4 meses a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  na composição centesimal, características de cocção, TBARS e medidas de cor de fishburguer de *catfish* (*Clarias* spp.).

## 2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem da transferência de calor e massa em alimentos de geometria simples é classicamente realizada pelo desenvolvimento de modelos de ordem inteira empregando soluções analíticas ou numéricas. Trabalhos propondo a modelagem de alimentos empregando uma metodologia mais avançada utilizando cálculo fracionário não estão disponíveis na literatura e foi a abordagem adotada nesse estudo.

O cálculo fracionário é uma ferramenta matemática que trabalha com integrais e derivadas de ordem arbitrária, podendo essa ser um número real ou complexo. A vantagem do uso de derivadas e integrais de ordem fracionária comparada aos modelos de ordem inteira é que estas podem ser usadas para a descrição de propriedades de memória e hereditárias de substâncias, as quais são omitidas nos de ordem inteira. (PODLUBNY, 1998).

Segundo Isfer (2009), o cálculo fracionário possui o poder de generalização de modelos e foco principal das pesquisas foi a aplicação do ferramental existente às ciências experimentais com o objetivo de realizar a descrição matemática de fenômenos de transporte, sistemas biológicos e outros.

Os primeiros estudos sobre integração e diferenciação de ordem não inteira foram iniciados por Liouville e Riemann no início do século XIX. (OLDHAM,

SPANIER, 2006). O cálculo fracionário teve maior avanço a partir de 1974 como consequência de um congresso internacional sobre o assunto (HILFER, 2000) e já foi considerado como uma teoria matemática sem aplicações. Atualmente, várias pesquisas foram realizadas em diferentes áreas, como na física, finanças, economia e engenharia. (MACHADO, 2003).

As derivadas de Caputo e de Riemann-Liouville são muito utilizadas na engenharia e são equivalentes sob condições iniciais homogêneas. (DENG, 2006). A derivada de Caputo permite especificar condições iniciais não homogêneas, pois requer somente que as condições iniciais sejam dadas em termos das derivadas inteiras das funções desconhecidas, as quais têm significado físico claro. (DENG, 2006).

Uma derivada de ordem inteira,  $n$ , com  $n \in \mathbb{Z}$ , pode ser representada na forma:

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f}{dx^n} = \lim_{h \rightarrow \infty} \frac{1}{h^n} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{n}{r} f(x - rh) \quad (2.1)$$

$$\binom{n}{r} = \frac{n.(n-1).(n-2)...(n-r+1)}{r!} \quad (2.2)$$

As derivadas de ordem não inteira formam uma generalização da expressão acima. (OLDHAM; SPANIER, 2006).

A definição de Caputo é uma derivada fracionária conhecida e é utilizada quando existem condições iniciais. A vantagem da definição de Caputo é que as condições iniciais para as equações diferenciais fracionárias são de ordem inteira, possibilitando melhor interpretação física. (POLDBUNY, 1999). A definição de Caputo possui derivada de função constante igual à zero e alguns autores consideram que a derivada de Caputo é mais precisa que a de Riemann-Liouville. (GOMES, 2012).

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha - n)} \int_a^x \frac{f^{(n)}(\tau) d\tau}{(x - \tau)^{\alpha + 1 - n}}, \text{ onde } (n - 1 < \alpha < n) \quad (2.3)$$

A derivada fracionária de Caputo incorpora os valores iniciais da função e de suas derivadas de ordem inteira, menores que ou iguais a  $n - 1$ , sendo essencial para o desenvolvimento do cálculo fracionário. (GOMES, 2012).

## 2.8 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diante do exposto, não foram encontradas publicações na literatura que avaliassem as mudanças nas propriedades físicas de fishburguer de tilápia (*Oreochromis* sp.) com o congelamento, a armazenagem congelada e a cocção. Para preencher essas lacunas, os objetivos iniciais desse trabalho foram produzir fishburguer de tilápia devido à abundância dessa espécie de pescado no Brasil e estudar os processos de congelamento e cocção.

Existe uma demanda crescente por produtos congelados, saudáveis e de fácil preparo, como hambúrguer de peixe. É conhecido o valor nutricional e a importância da ingestão de pescado na dieta, porém a carne de peixes é altamente perecível e o método de conservação por congelamento é uma solução viável para processos comerciais que possui como vantagem a manutenção da qualidade do produto final. Apesar disso, não foram encontrados estudos na literatura que avaliassem as mudanças com o congelamento e armazenagem sob congelamento nas propriedades de textura instrumental e outras propriedades físicas de produtos a base de tilápia.

Até o momento, o trabalho publicado mais completo realizado para armazenamento congelado de fishburguer de tilápia foi dos autores Tokur *et al.* (2004) que avaliaram as mudanças nas propriedades químicas e sensoriais de fishburguer de tilápia (*Oreochromis niloticus*). No entanto, não foram avaliadas as mudanças nos parâmetros de textura usando a análise do perfil de textura (TPA) e teste de cisalhamento que fornecem informações importantes para validar os resultados obtidos por avaliação sensorial desenvolvido por Tokur *et al.* (2004), nem foram avaliadas outras propriedades físicas como perda de massa com congelamento e alterações nas dimensões do produto com o congelamento e armazenagem sob congelamento do fishburguer. Para preencher as lacunas identificadas, foram avaliadas as mudanças físicas do fishburguer com o congelamento e com a armazenagem congelada por seis meses em freezer doméstico.

Wang e Kolbe (1991) obtiveram valores de  $T_f$  de  $-0,22$  °C no DSC e  $-0,35$  °C pela curva de congelamento para *surimi* do peixe escamudo-do-Alasca (*Theragra chalcogramma*). Chen e Pan (1995) usaram os métodos do DSC e da curva de congelamento para carne de tilápia (*Oreochromis* sp.) e obtiveram a  $T_f$  de  $-1,03$  °C pelo DSC e entre  $-0,81$  e  $-0,90$  °C pela curva de congelamento. Porém não foram encontrados estudos para a determinação da  $T_f$  para produtos à base de tilápia, como fishburguer, a qual foi uma lacuna preenchida pelo presente trabalho.

Os efeitos de dois métodos de cocção mais empregados para hambúrguer - assamento e grelhamento - nas propriedades físico-químicas do fishburguer não foram encontrados na literatura. Além disso, não existem estudos que desenvolvessem a modelagem matemática do assamento de fishburguer, a qual foi realizada no presente trabalho utilizando uma metodologia clássica e uma metodologia avançada com o uso de cálculo fracionário.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os filés de tilápia (*Oreochromis* sp.), aproximadamente 10 kg, foram obtidos refrigerados do Mercado Municipal de Curitiba, entre os meses de janeiro a abril de 2013, e processados imediatamente ou mantidos sob refrigeração por até 24 h para o processamento no Laboratório de Desenvolvimento de Alimentos da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Os ingredientes utilizados na produção do fishburguer foram: (1) filé de tilápia moído, (2) fonte de proteína não cárnica: proteína texturizada de soja (Linea Verde Alimentos Ltda., Curitiba-PR), (3) os agentes de liga: farinha de trigo (Anaconda, Curitiba-PR), óleo de girassol (Bunge Alimentos, Gaspar-SC), (4) os condimentos: sal iodado (Romani S.A. Ind. E Com. Sal., Curitiba-PR), cebola em pó (Celeiro Municipal, Curitiba-PR), alho em pó (Celeiro Municipal, Curitiba-PR), coentro em pó (Celeiro Municipal, Curitiba-PR), pimenta branca em pó (Empório do Sabor, Curitiba-PR) e realçador de sabor glutamato monossódico (Ajinomoto, Limeira-SP).

Os reagentes analíticos, ácido sulfúrico concentrado P.A. (96 % de pureza), solução hidróxido de sódio 50 %, catalisadores sulfato de cobre e sulfato de potássio (99 % de pureza), zinco metálico (puro), solução vermelho de metila 1,0 %, todos da marca VETEC Química Fina (Duque de Caixas-RJ). O ácido sulfúrico 0,1 N foi preparado a partir do ácido sulfúrico concentrado (fator 1,0004). Para determinação de lipídios, foram usados álcool metílico P.A. (99,8 % pureza) da marca VETEC Química Fina e clorofórmio P.A. (99,8 % de pureza) da marca Dinâmica (Diadema-SP).

#### 3.2 PRODUÇÃO DO FISHBURGUER

Os filés de tilápia foram higienizados em água gelada a 4 °C contendo 5 ppm de hipoclorito de sódio (2,0 a 2,5% de cloro ativo) por 15 minutos. Os filés de tilápia foram moídos em um moedor de carne elétrico (Elétrico PR, Britânia, São Paulo-SP) equipado com disco de 5 mm.

A formulação do fishburguer foi baseada no trabalho dos autores Bochi *et al.* (2008) com modificações. As alterações da formulação foram realizadas em testes preliminares visando utilizar uma formulação com melhor qualidade nutricional e de acordo com as tendências atuais da indústria de alimentação (baixo conteúdo de sódio, sem uso de conservantes e outros aditivos, e substituição da gordura vegetal hidrogenada por alternativas mais saudáveis) procurada pelos processadores de alimentos para atender as demandas atuais do mercado.

As modificações consistiram na substituição de gordura vegetal hidrogenada por óleo de girassol, redução do realçador de sabor glutamato monossódico de 0,5 % para 0,2 %, aumento da concentração de pimenta branca em pó de 0,04 % para 0,1 % e não foram utilizados os aditivos sorbitol, ascorbato de sódio e tripolifosfato de sódio na formulação. O aumento da pimenta branca foi devido à redução do realçador de sabor.

Para cada batelada de 1000 g foram usadas 880 g de filé de tilápia moído e 120 g de proteína texturizada de soja (PTS) hidratada (1:2 p/v soja/água). Foram incorporados os condimentos: sal (1,5 %), cebola em pó (0,1 %), alho em pó (0,1 %), coentro em pó (0,2 %), pimenta branca em pó (0,1 %), glutamato monossódico (0,2 %); e por último os agentes de liga: farinha de trigo (5 %), água gelada (10 %) e óleo de girassol (5 %). A formulação consiste de 72 % filé de tilápia moído, 3 % PTS, 2 % condimentos e 23 % de agentes de liga.

A massa foi mantida aproximadamente a 1-2 °C (banho de água com gelo) para ocorrer a formação parcial do gel proteico e misturada manualmente por 10 minutos para a obtenção de uma massa homogênea. A FIGURA 3.1 ilustra as dimensões aproximadas do fishburguer (a) e o produto final (b). A massa foi pesada e moldada com moldeira manual para hambúrguer de 11 cm de diâmetro obtendo hambúrgueres com massa líquida de 80 g cada e embalados individualmente em sacos de polietileno de alta densidade.

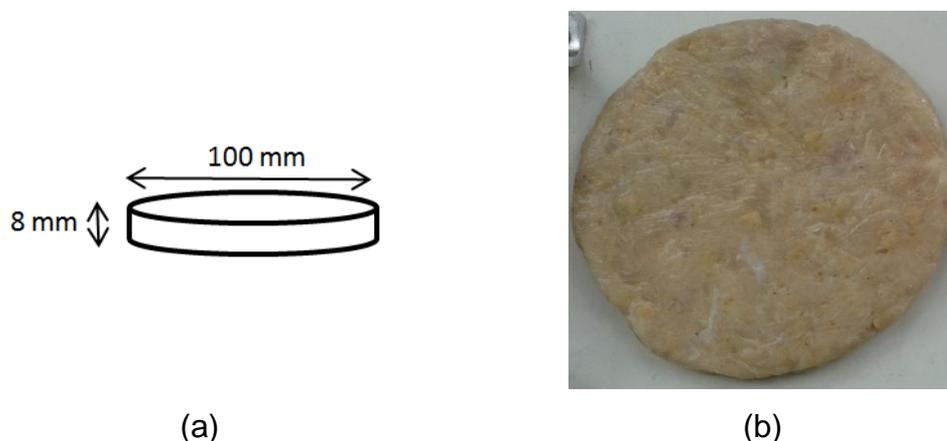


FIGURA 3.1 Fishburguer de tilápia. (a) Dimensões aproximadas do fishburguer cru, (b) Fishburguer desenvolvido sem ter sido congelado.

Os fishburgueres foram analisados frescos ou submetidos ao congelamento ou cocção. Para o estudo dos efeitos do congelamento e dos métodos de cocção, os fishburgueres foram submetidos ao tratamento térmico sem terem sido congelados. Para o estudo do armazenamento congelado, os hambúrgueres foram embalados individualmente em saco de polietileno de alta densidade e congelados em bandejas de plástico em freezer doméstico (Eletrolux DC49A, Electrolux do Brasil S.A., Curitiba-PR) a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após o congelamento, os fishburgueres foram colocados em caixas de papelão simples em camadas de até quatro hambúrgueres e mantidos sob temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  em um freezer horizontal (Consul CHA31, Whirlpool S.A., São Paulo-SP) por até seis meses. Sete bateladas independentes de fishburgueres foram produzidas para os experimentos. Cada batelada consistia de aproximadamente 15 fishburgueres.

### 3.3 CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

Foram utilizados termopares tipo T para o monitoramento da temperatura central para a obtenção das curvas de congelamento. Os termopares usados na cocção foram reservados para esse fim e não foram usados no congelamento e vice versa, e sempre foram usados no mesmo canal do módulo de aquisição e registro de dados (FieldLogger, Novus, Porto Alegre-RS).

Os termopares empregados no levantamento das curvas de congelamento foram previamente calibrados, a partir da comparação com um termômetro de mercúrio calibrado, para os pontos  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para obtenção de curvas de calibração para cada termopar. Para isso, foi usado um banho

ultratermostato criostato (521/5D, Ethik Technology, Vargem Gde. Paulista-SP) com álcool etílico 90 °. Os experimentos foram realizados em quadruplicata.

### 3.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CONGELAMENTO

As curvas de congelamento do fishburguer foram obtidas utilizando (1) um refrigerador doméstico (DC49A, Eletrolux, Curitiba-PR) com compartimento freezer e sem opção para congelamento rápido denominado como Freezer A e (2) um freezer (FFE24, Electrolux, Curitiba-PR) com opção para congelamento rápido, denominado como Freezer B. Quando a função de congelamento rápido está acionada, o freezer funciona sem interrupção e a temperatura do freezer diminui rapidamente.

O freezer do refrigerador DC49A possui um volume de 115 litros e capacidade de congelamento de 6,0 kg/24 h. O freezer FFE24 possui capacidade de armazenamento de 218 litros e capacidade de congelamento de 16,0 kg/24h. Ambos utilizam gás refrigerante R134a. Antes dos experimentos, os freezers foram equilibrados em sua opção de temperatura média no controle de temperatura por 12 h. Os refrigeradores estavam completamente vazios, exceto pelo produto testado. As portas dos refrigeradores foram seladas durante os experimentos para não ocorrer a abertura das portas. A temperatura ambiente do laboratório foi ambientada a  $21 \pm 1$  °C durante os experimentos.

Cada amostra testada estava sem nenhuma embalagem e foi colocada em um prato de isopor de 1,5 mm de espessura e dois termopares foram usados. Um termopar foi inserido no centro geométrico do fishburguer e um segundo termopar foi usado para medir a temperatura do ar do compartimento freezer durante os experimentos e foi colocado a aproximadamente 5 cm da amostra.

Cada amostra foi colocada descoberta em uma prateleira do compartimento do freezer localizada aproximadamente na metade da altura total do compartimento. Foram usados termopares tipo T (Novus, Porto Alegre-RS) conectados a um sistema de aquisição/registo de dados (FieldLogger, Novus, Porto Alegre-RS) conectado a um computador. Os dados de temperatura foram registrados a cada 5 segundos de processo durante os testes. As recomendações seguidas nesse trabalho foram descritas por Anderson *et al.* (2004). Os experimentos foram realizados em quadruplicata (uma amostra por vez, repetidos 4 vezes com amostras diferentes). Os dados foram submetidos a um filtro de dados e as curvas de

congelamento (temperatura X tempo) foram analisadas para obtenção da temperatura inicial de congelamento, do tempo requerido para cada produto congelar de 0 a -5 °C (zona crítica) e de 0 a -18 °C (congelamento completo), e a velocidade de congelamento para os respectivos tempos citados. As temperaturas média, mínima e máxima dos freezers durante os experimentos, desde o produto atingir 0 até -18 °C, foram determinadas.

#### 3.4.1 Filtragem dos dados

Filtros digitais são usados para reduzir a influência do ruído do processo e para a suavização de ruídos em sinais, sendo os mais utilizados o filtro de Média Móvel e o de Savitzky-Golay (ARAÚJO, 2007; PEDROSA; COELHO, 2011). Os filtros digitais são utilizados para “suavizar” os resultados obtidos experimentalmente devido a ruídos na coleta de dados, conforme ilustrado na FIGURA 3.2.

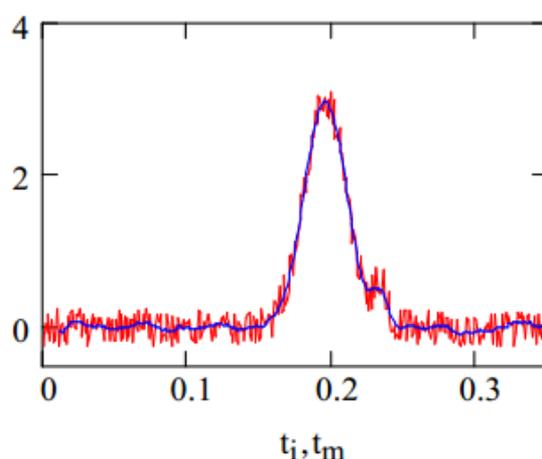


FIGURA 3.2 – Resultado do filtro Savitzky-Golay (em azul) na suavização de uma série de dados com ruídos (em vermelho).

FONTE: GUIÑÓN *et al.* (2007).

Segundo Araújo (2007), esses filtros são técnicas simples de remoção de ruídos e são adotados em *softwares* comerciais. O Filtro de Média Móvel suaviza o sinal através da média aritmética de um conjunto de pontos definidos ou largura de um intervalo. (PEDROSA; COELHO, 2011). Porém, os resultados desse tipo de filtro são distorcidos proporcionalmente à largura do intervalo, como ilustrado na FIGURA 3.3(a), em que os picos estreitos foram alterados. (ARAÚJO, 2007).

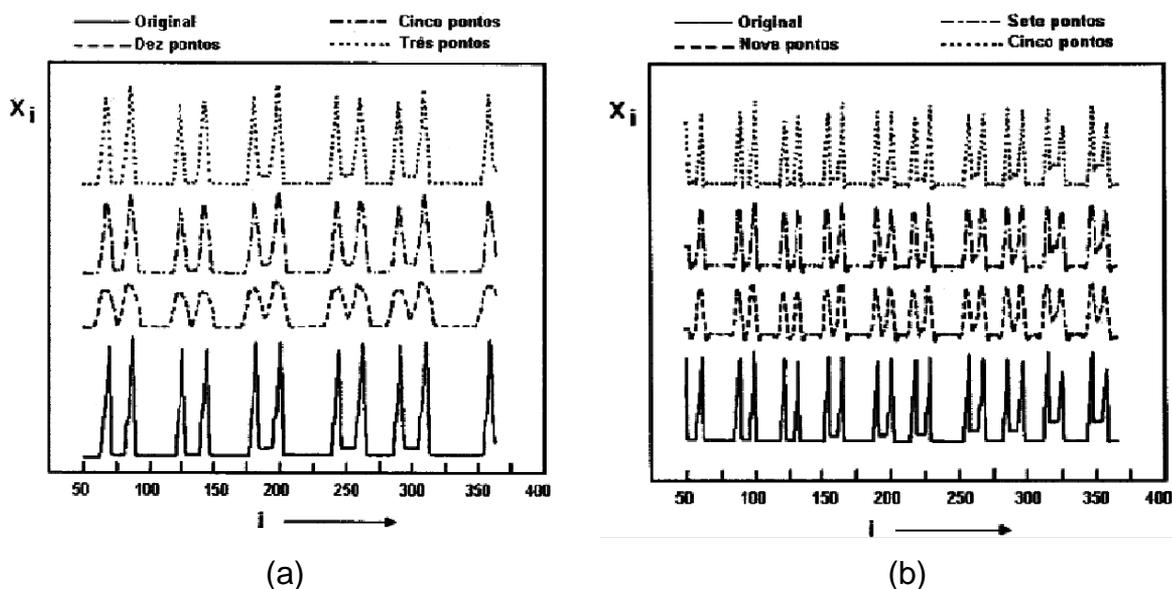


FIGURA 3.3 – Representação do efeito da largura do intervalo utilizado no filtro de média móvel (a) e no filtro de Savitzky-Golay para suavização de uma série de dados com ruídos.

FONTE: CERQUEIRA, POPPI, KUBOTA (2000).

O filtro de Savitzky-Golay (SAVITZKY; GOLAY, 1964) é menos sensível à largura do intervalo já que o novo ponto, ou seja, “o ponto do dado suavizado, é obtido através do ajuste dos pontos do intervalo por um polinômio e não pela simples média dos pontos vizinhos, como ocorre com o filtro de média móvel” (CERQUEIRA; POPPI; KUBOTA, 2000, p. 691), obtendo resultados melhores do que o filtro de média móvel e podendo ser utilizado para picos estreitos, como pode ser observado nas Figuras 3.2 e 3.3.

O procedimento geral do método de Savitzky-Golay realiza uma regressão polinomial local e apresenta as seguintes etapas conforme descrito por Cerqueira, Poppi, Kubota (2000, p. 691): “(1) Define-se a origem do sinal, (2) Define-se a largura do intervalo, (3) Define-se o ponto central do intervalo, (4) Remove-se o ponto central do conjunto de pontos do intervalo, (5) Ajusta-se através do método de mínimos quadrados, um polinômio de grau variável aos pontos restantes, (6) Utiliza-se o polinômio para estimar o valor do ponto removido, (7) Desloca-se o intervalo para o ponto seguinte do sinal original e repete-se o processo anterior”.

Os dados consistem de um conjunto de  $n \{x_j, y_j\}$  pontos ( $j = 1, \dots, n$ ), onde  $x$  é a variável independente e  $y_j$  é o valor observado, os quais são tratados com um conjunto de coeficientes,  $C_i$ , conforme a expressão:

$$Y_j = \sum_{i=-(m-1)/2}^{i=(m-1)/2} C_i y_{j+i} \quad \frac{m+1}{2} \leq j \leq n - \frac{m-1}{2} \quad (3.1)$$

Como exemplo de uma suavização através de um polinômio quadrático de 5 pontos,  $m = 5$ ,  $i = -2, -1, 0, 1, 2$  e o ponto de dado suavizado  $j$ ,  $Y_j$  é dado por:

$$Y_j = \frac{1}{35} (-3 \times y_{j-2} + 12 \times y_{j-1} + 17 \times y_j + 12 \times y_{j+1} - 3 \times y_{j+2}) \quad (3.2)$$

onde  $C_{-2} = -3/35$ ,  $C_{-1} = 12/35$ ,  $C_0 = 17/35$ ,  $C_1 = 12/35$ ,  $C_2 = -3/35$ .

O filtro Savitzky-Golay é o filtro mais adequado para remover ruídos sem afetar o formato global do sinal sendo que os valores dos dados originais são substituídos pelos valores ajustados. Para realizar a filtragem é necessário especificar o valor da janela (do termo em inglês para *moving window*), quanto maior a largura da janela, maior é o grau de “suavização”. Se o valor for igual à zero, os dados permanecem sem alteração. Os dados obtidos das curvas de congelamento foram tratados através do filtro *Savitzky-Golay* utilizando uma janela de 100 pontos, o qual forneceu o melhor resultado a partir de testes preliminares.

#### 3.4.2 Determinação da temperatura inicial de congelamento

A temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ) foi obtida das curvas de congelamento, conforme Rahman e Driscoll (1994). Uma curva de congelamento típica obtida para pescados está apresentada na FIGURA 3.4. A maior temperatura na curva de congelamento (ponto “b”) representa a temperatura inicial de congelamento, devido à liberação de calor de fusão. A Equação (3.3) foi utilizada na faixa de dados entre os pontos “a” e “b” nas curvas de congelamento para determinar  $T_f$ . Nesse ponto, a inclinação ( $dT/dt$ ) é igual a zero (RAHMAN *et al.*, 2002).

$$\frac{dT}{dt} \cong \frac{T(t + \Delta t) - T(t)}{\Delta t} \quad (3.3)$$

onde T é temperatura e t é tempo.

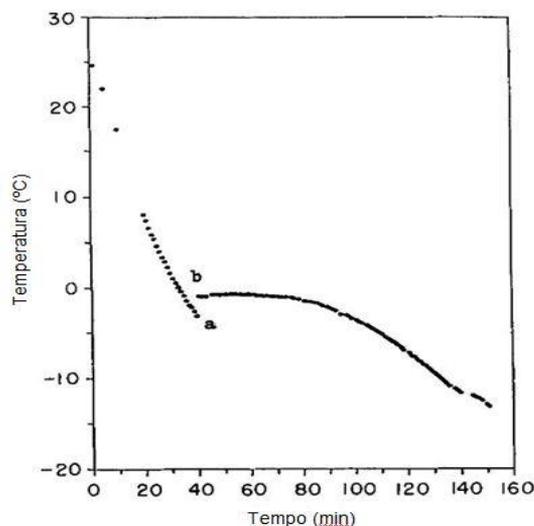


FIGURA 3.4 – Curva de congelação de carne de lula com 82 % de umidade representando os pontos (a) temperatura de cristalização do gelo (super-resfriamento) e (b) temperatura inicial de congelação.

FONTE: RAHMAN e DRISCOLL (1994).

#### 3.4.3 Determinação do tempo de congelação

Os tempos de congelação foram obtidos através das curvas de congelação e foi estabelecido como o tempo para a temperatura do centro geométrico do fishburguer diminuir de 0 até -5 °C e de 0 até -18 °C. De acordo com Chen e Pan (1997), a faixa de temperatura de 0 à -5 °C corresponde à zona de maior formação de cristais (zona crítica) e de 0 à -18°C ao congelação completo.

#### 3.4.4 Determinação da velocidade de congelação

As velocidades de congelação foram calculadas como sendo a metade da espessura do fishburguer (cm) dividido pelo tempo de congelação (h), conforme descrito por Chen e Pan (1997). Foram obtidas as velocidades de congelação para a temperatura central do fishburguer reduzir de 0 até -5 °C e 0 até -18 °C, segundo Chen e Pan (1997).

### 3.5 ANÁLISE TÉRMICA NO DSC

O método do calorímetro diferencial de varredura (DSC) foi utilizado para determinar a temperatura inicial de congelação e a entalpia de congelação do fishburguer. A velocidade de aquecimento e congelação utilizada no experimento foi de 2 °C/min e pequenas quantidades de amostras (~40 mg) foram colocadas em

panelas de alumínio de 50  $\mu$ L e fechadas hermeticamente, seguindo as recomendações de RAHMAN *et al.* (2009). As amostras foram congeladas no calorímetro (DSC 8500, PerkinElmer do Brasil, São Paulo-SP) com sistema de resfriamento com nitrogênio líquido até a temperatura de  $-40^{\circ}\text{C}$  e depois aquecidas até  $40^{\circ}\text{C}$  a  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Uma panela de alumínio de 50  $\mu$ L vazia foi usada como referência nos experimentos. O calorímetro foi inicialmente calibrado com índio (ponto de fusão:  $156,60^{\circ}\text{C}$  e calor de fusão ( $\Delta H$ ):  $28,45 \text{ J/g}$ ).

A calibração do equipamento com água foi realizado por Wang e Kolbe (1991), Chen e Pan (1995) e Rahman *et al.* (2009). Porém o fabricante do DSC usado nesse estudo não recomendou a calibração com água, pois não é um bom padrão como o índio que possui o ponto de fusão altamente reprodutível. Além disso, o ponto de evaporação da água pode variar de acordo com as impurezas e minerais, além de pressão e outras propriedades coligativas. Foi utilizada a calibração com índio e foi realizada uma análise da água como amostra e posterior subtração da curva de água, utilizando-a como linha de base nas análises dos materiais, conforme recomendações do fabricante do equipamento.

Cada termograma foi analisado para determinar o pico (*peak*), fim da transição (*end*), início (*onset*) da fusão, área, entalpia de fusão ( $\Delta H$  em  $\text{J/g}$ ) e calor específico aparente ( $C_p$  em  $\text{J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ ). A entalpia de fusão ou congelamento foi estimada da área da curva endotérmica de fusão. A temperatura inicial de congelamento foi obtida da curva endotérmica e foi considerada como a temperatura de início (*onset*) da fusão na curva endotérmica. Os pontos “*peak*” e “*end*” foram marcados na curva para auxiliar na determinação do *onset* que é obtido pela intersecção da linha tangente e linha base para o lado esquerdo do pico de fusão usando o *software* do equipamento (Pyris, version 11.0.0.0449, PerkinElmer Inc.). Esse método foi ilustrado na FIGURA 2.7 da Seção 2.2.3. Os experimentos foram conduzidos em triplicata.

### 3.6 PROCEDIMENTOS DE COCÇÃO

#### 3.6.1 Procedimentos para estudar os efeitos dos métodos de cocção

Os fishburgueres foram submetidos a dois métodos de cocção: (1) *Grill* elétrico (Grill Light 3, Britânia, São Paulo-SP) com potência de 980 W pré-aquecido

à temperatura média de 130 °C por 5 minutos; (2) Forno elétrico com convecção forçada de ar (Forno vipinho 0448, Perfecta Curitiba, Curitiba-PR) com potência de 10 kW, pré-aquecido e ajustado na temperatura média de 150 °C por 10 minutos. A velocidade do ar do forno foi determinada com um anemômetro térmico (Testo, modelo 405-V1). A velocidade média foi de  $(1,3 \pm 0,2)$  m/s mensuradas em cinco experimentos independentes.

Os tempos diferenciados utilizados nos dois métodos foram estabelecidos a partir de testes preliminares que verificaram que 5 e 10 minutos foram necessários para pré-aquecer o *grill* e o forno, respectivamente. O *grill* utilizado não possuía termostato e a temperatura média foi de 130 °C, já a temperatura de 150 °C utilizada no forno é a recomendada na literatura (ALESON-CARBONELL *et al.*, 2005).

Os equipamentos utilizados nos dois métodos estão apresentados na FIGURA 3.5. O fishburguer foi grelhado com a tampa do *grill* fechado. No segundo método, os fishburgueres foram colocados sobre uma bandeja plana de alumínio própria do forno (FIGURA 3.5c) e não foram virados durante o assamento.

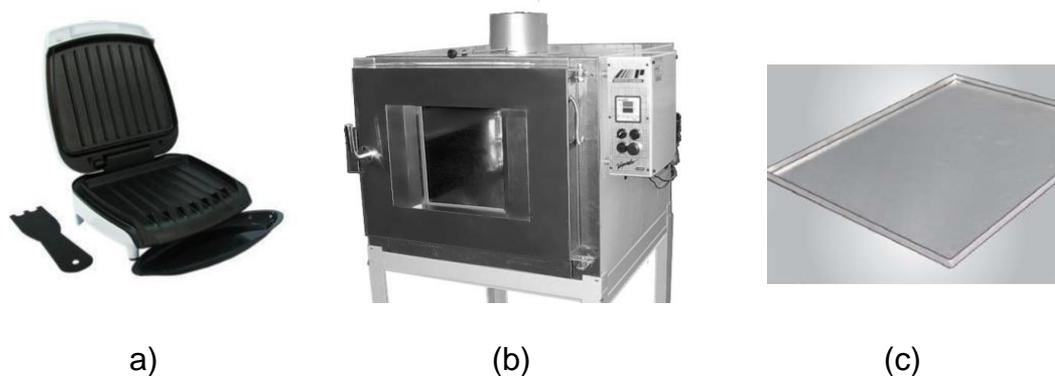


FIGURA 3.5 *Grill* elétrico (a), forno elétrico (b) e bandeja plana lisa do forno (c) utilizados nos experimentos de cocção.

Seis fishburgueres escolhidos de forma aleatória do total das bateladas produzidas foram submetidos a cada tratamento térmico (grelhado e assado), sem terem sido previamente congelados. A temperatura foi medida no centro geométrico do produto até atingir a temperatura final de 76 °C, utilizando um termopar tipo T e um sistema de aquisição de dados (Fieldlogger, Novus, Porto Alegre-RS) conectado a um computador.

A temperatura final de 76 °C foi estabelecida como a temperatura ideal para atingir a cocção sem o produto ficar cru ou ressecado estabelecido a partir de testes

preliminares. Na literatura é reportado o uso de temperaturas que variam de 72 °C a 80 °C (BOCHI *et al.*, 2008; ALESON-CARBONELL *et al.*, 2005; BERRY, 1992). Depois da cocção, os hambúrgueres foram esfriados em temperatura ambiente por aproximadamente 1 h para realizar as análises subsequentes.

### 3.6.2 Procedimentos para estudar os efeitos do congelamento e da armazenagem congelada

Os fishburgueres foram submetidos ao método de cocção por assamento no forno elétrico conforme descrito anteriormente. Somente o método do assamento foi utilizado nesse experimento, pois foi verificado que o assamento resultou em um produto com cocção mais uniforme possibilitando a análise do perfil de textura (TPA).

Para o tempo “0” de armazenagem congelada, os fishburgueres foram submetidos à cocção refrigerados, sem terem sido congelados. Para os tempos subsequentes, 1 a 6 meses, os fishburgueres foram submetidos ao assamento ainda congelados. Cinco fishburgueres escolhidos de forma aleatória do total das bateladas produzidas foram assados para cada tempo (0 a 6 meses). A temperatura foi monitorada no centro geométrico do produto até atingir a temperatura final de 76 °C seguindo o mesmo procedimento para o assamento descrito anteriormente. Depois da cocção, os hambúrgueres foram esfriados em temperatura ambiente por aproximadamente 1 h para realizar as análises subsequentes. Para a obtenção das curvas de congelamento, foi utilizado o fishburguer refrigerado.

## 3.7 CARACTERÍSTICAS DE COCÇÃO

Para o estudo do efeito do congelamento e do armazenamento congelado, os fishburgueres foram assados conforme detalhado na Seção 3.6.1 e a perda de massa na cocção (PPC%), a redução do diâmetro (RD%) e a redução da espessura (RE%) foram determinadas seguindo os procedimentos nos itens 3.7.1 e 3.7.2. Cinco fishburgueres foram medidos congelados e após assados, sendo que no Tempo 0, os fishburgueres foram medidos refrigerados (sem congelar) e após assados para verificar o efeito do congelamento.

Para o estudo dos efeitos dos métodos de cocção pelo assamento e grelhamento nas características de cocção, os fishburgueres foram cozidos

conforme exposto na Seção 3.6.2. O rendimento na cocção (RC%), a retenção de lipídios, a retenção de umidade e a perda de água por centrifugação (EW%) foram determinados, conforme descrito nos itens 3.7.3 a 3.7.5. A redução do diâmetro (RD%) foi realizada conforme o item 3.7.2.

### 3.7.1 Perda de massa na cocção

Foram pesados cinco fishburgueres para cada tempo estudado, em uma balança de precisão (BEL MARK 3000D, BEL Equip. Analíticos Ltda, Piracicaba-SP), antes (refrigerado - Tempo 0 e congelado - Tempo 1 a 6 meses) e depois de assado (Tempo 0 a 6). Foi calculada a perda de massa na cocção (PPC%), usando a Equação (3.4).

$$PPC\% = \left( \frac{\text{massa amostra crua (g)} - \text{massa amostra assada (g)}}{\text{massa amostra crua (g)}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

### 3.7.2 Redução de diâmetro e espessura

Os diâmetros e as espessuras dos fishburgueres foram medidos para as amostras cruas e após cozimento, com paquímetro digital 0-150 mm (Sagyma Pro, mod. PDS PL001) com resolução de 0,01 mm. Duas medidas de diâmetro e quatro medidas de espessura foram obtidas para cada fishburguer cru e cozido utilizando localizações fixas, segundo Berry (1992) e ilustrado na FIGURA 3.6. Como apresentado na Figura, o diâmetro foi mensurado nos pontos fixos 1-2 e 3-4 e a espessura nos pontos 1, 2, 3 e 4.

As porcentagens de redução de diâmetro (RD%) e redução de espessura (RE%) foram calculadas usando as Equações (3.5) e (3.6), respectivamente.

$$RD\% = \frac{(\text{diâmetro amostra crua} - \text{diâmetro amostra cozida})}{\text{diâmetro amostra crua}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$RE\% = \frac{(\text{espessura amostra crua} - \text{espessura amostra cozida})}{\text{espessura amostra cozida}} \times 100 \quad (3.6)$$

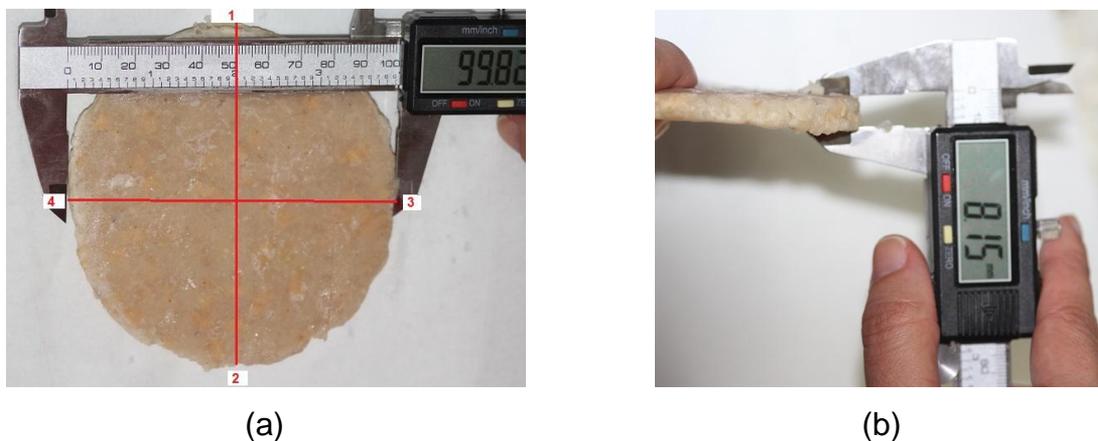


FIGURA 3.6 Método de determinação do diâmetro (a) e da espessura (b) de uma amostra de fishburger utilizando o paquímetro e ilustrando os pontos fixos de medição de diâmetro (1-2 e 3-4) e espessura (1,2,3,4).

### 3.7.3 Rendimento na cocção

Os hambúrgueres foram pesados na mesma balança de precisão antes (cru) e depois de cada método de cocção (grelhado e assado) para seis fishburgueres para cada tratamento térmico (grelhado e assado). O rendimento de cocção (RC%) foi obtido conforme descrito por Berry (1992) usando a Equação (3.7).

$$RC\% = \frac{\text{massa amostra cozida (g)}}{\text{massa amostra crua (g)}} \times 100 \quad (3.7)$$

### 3.7.4 Retenção de lipídios e umidade

A determinação de lipídios e umidade foi realizada na amostra crua e nas amostras cozidas para verificar o conteúdo remanescente de lipídios e umidade após cada tratamento térmico. As Equações (3.8) e (3.9) foram usadas para a determinação dos valores de retenção de lipídios e umidade, segundo Aleson-Carbonel *et al.* (2005). As análises foram realizadas em triplicata.

$$\% \text{ Retenção de lipídios} = \frac{\text{massa amostra cozida} \times \% \text{ média de lipídios na amostra cozida}}{\text{massa amostra crua} \times \% \text{ média de lipídios na amostra crua}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\% \text{ Retenção de umidade} = \frac{\text{massa amostra cozida} \times \% \text{ umidade na amostra cozida}}{\text{massa amostra crua} \times \% \text{ umidade na amostra crua}} \times 100 \quad (3.9)$$

### 3.7.5 Perda de água por centrifugação

A perda de água por centrifugação (do termo em inglês, *expressible water*) para fishburguer assado e grelhado foi determinada conforme descrito por Ramirez *et al.* (2002). O *expressible water* (EW%) é inversamente proporcional à capacidade de retenção de água (CRA), logo a menor porcentagem de água extraída significa a maior CRA. Foi pesado 2,4 g ( $\pm 0,3$  g) de amostra assada ou grelhada (8 amostras para cada tratamento) e colocadas em uma camada de papel filtro Whatman número 1. As amostras foram colocadas no fundo de tubos de centrifuga de 50 ml e centrifugadas (Centrífuga microprocessada Excelsa II mod. 206BL, Fanem Ltda, Garulhos-SP) por 1500 x g por 5 minutos. Depois da centrifugação, as amostras foram pesadas novamente e a quantidade de EW% foi determinada pela Equação (3.10).

$$EW\% = \frac{\text{massa inicial da amostra (g)} - \text{massa final da amostra (g)}}{\text{massa inicial da amostra (g)}} \times 100 \quad (3.10)$$

### 3.8 PERDA DE MASSA NO CONGELAMENTO

Os fishburgueres foram pesados em balança de precisão (BEL MARK 3000D, BEL Equip. Analíticos Ltda, Piracicaba-SP) antes de congelar (refrigerado) e depois de congelado (cru). Foram pesados cinco fishburgueres para cada tempo estudado (Tempo 1 a 6). Foi calculada a perda de massa no congelamento (PPCong%), usando a Equação (3.11).

$$PPCong\% = \left( \frac{\text{massa amostra crua (g)} - \text{massa amostra congelada (g)}}{\text{massa amostra congelada (g)}} \right) \times 100 \quad (3.11)$$

### 3.9 ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA

Após as amostras serem submetidas aos procedimentos de cocção, foi realizada a análise de textura utilizando o texturômetro *Texture Analyser* CT3 (Brookfield, Middleboro-MA, Estados Unidos) apresentado na FIGURA 3.7. Três amostras cilíndricas (2,5 cm de diâmetro) foram obtidas de cada fishburguer e submetidas a um teste de compressão de dois ciclos seguindo a metodologia descrita por Ganhão, Morcuende e Estévez (2010) para análise do perfil de textura,

ou do inglês *Texture Profile Analysis* (TPA). As amostras foram comprimidas para 40 % da altura original com um probe cilíndrico (TA25/1000) de 50,8 mm de diâmetro e uma velocidade de teste de 5 mm/s.

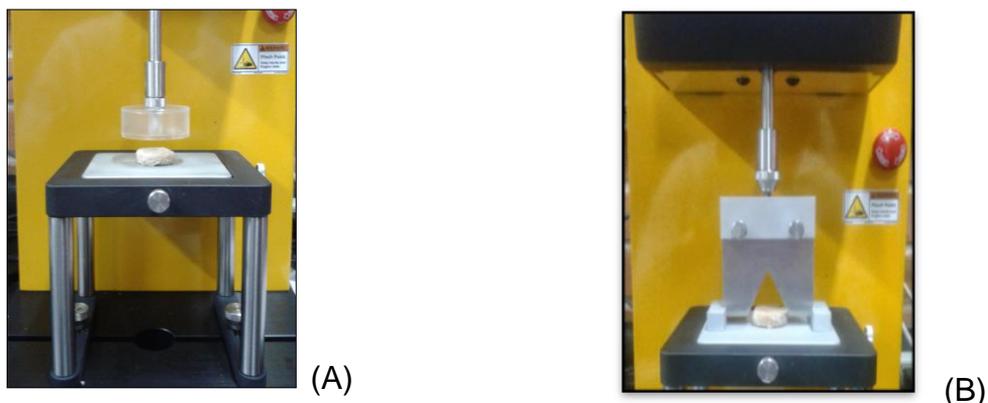


FIGURA 3.7 Amostra do fishburguer na análise TPA (A) e teste de cisalhamento (B).

Os parâmetros da análise de perfil de textura foram determinados conforme descrito por Bourne (1978). Uma curva típica de TPA está ilustrada na FIGURA 3.8 e os seguintes parâmetros foram obtidos: 1) Dureza (N) é a força máxima requerida para comprimir a amostra e é o pico da primeira compressão; 2) coesividade é a extensão a qual a amostra pode ser deformada antes da ruptura (razão  $A_2/A_1$ ), sendo  $A_1$  a energia total requerida para a primeira compressão (área da primeira compressão) e  $A_2$  é a energia total requerida para a segunda compressão (área da segunda compressão); 3) elasticidade (cm) é a habilidade de a amostra recuperar a forma original depois que a força de deformação é removida; 4) gomosidade (N) é a força para desintegrar uma amostra semissólida ao ponto de ser engolida (dureza x coesividade) e 5) mastigabilidade (N.cm ou  $10^{-2}$  J) é o trabalho necessário para mastigar a amostra ao ser engolida (elasticidade x gomosidade). A área  $A_3$  na FIGURA 3.8 corresponde ao parâmetro adesividade a qual não foi mensurada.

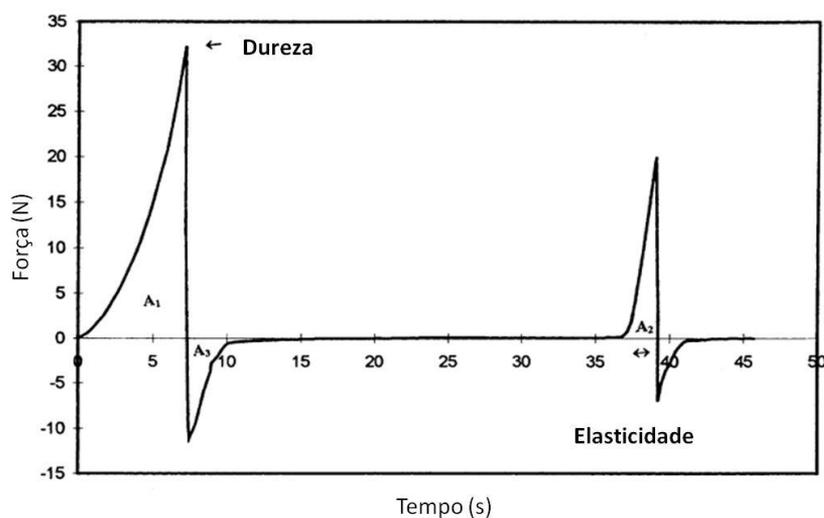


FIGURA 3.8 Curva de análise de perfil de textura (TPA) típica.  
 FONTE: GUJRAL *et al.* (2002)

### 3.10 TESTE DE CISALHAMENTO

Duas amostras cilíndricas (2,5 cm de diâmetro) foram retiradas de cada fishburguer e de cada tratamento térmico (grelhado e assado). As amostras foram submetidas ao teste de força de cisalhamento e trabalho de cisalhamento utilizando uma lâmina de Warner-Bratzler utilizando o mesmo texturômetro (FIGURA 3.7). A velocidade do teste foi de 4 mm/s (TROY *et al.*, 1999). Foram obtidas a força máxima necessária para cortar a amostra (força de cisalhamento) e o trabalho necessário para mover a lâmina entre a amostra (trabalho de cisalhamento) conforme descrito por Das *et al.* (2008).

### 3.11 DETERMINAÇÃO DO pH e ATIVIDADE DE ÁGUA

O pH foi medido numa suspensão resultante da homogeneização de 10 g de amostra com 100 mL de água destilada por 2 minutos, conforme descrito pelo método n. 017/IV do Instituto Adolfo Lutz (IAL) (2008) usando um medidor de pH de bancada (Tecnozon mPA210, MS Tecnozon Instrum., Piracicaba-SP) previamente calibrado. A atividade de água ( $a_w$ ) foi medida a 25 °C utilizando o higrômetro digital Aqualab (Series 3TE, BrasEq, Pullman-WA, Estados Unidos) de leitura direta. As medidas de pH e  $a_w$  foram realizadas para o filé de tilápia cru e para os fishburgueres cru, assado e grelhado. As medidas de pH também foram realizadas mensalmente durante os seis meses de armazenagem congelada nas amostras depois de assadas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.12 ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS

Foram realizadas as análises microbiológicas para o fishburguer cru requeridas pela legislação vigente RDC Nº 12, de 2 de janeiro de 2001 da Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) para produtos à base de pescado refrigerados ou congelados como hambúrgueres e similares. Foram utilizadas metodologias para contagem de Coliformes a 45 °C (*Escherichia coli*) (KORNACKI; JOHNSON, 2001), contagem de Estafilococos coagulase positiva (LANCETTE; BENNET, 2001) e *Salmonella* sp (ANDREWS *et al.*, 2001). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.13 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

A composição centesimal foi realizada para o filé de tilápia cru, para o fishburguer cru e para os fishburgueres assados e grelhados. As determinações de umidade, proteínas e cinzas foram realizadas pelos métodos da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC) (2000). O teor de umidade foi medido usando o método gravimétrico por secagem da amostra em estufa a 105 °C até massa constante. O nitrogênio total foi determinado pelo método de *Kjeldahl* ( $N \times 6,25$ ). As cinzas foram determinadas pelo resíduo depois de incinerado em mufla a 550 °C por aproximadamente 18h. O teor de lipídios foi determinado de acordo com Bligh e Dyer (1959) e Ramalhosa *et al.* (2012), conforme recomendado pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL). Os reagentes analíticos empregados na determinação de proteína e lipídios foram descritos na Seção 3.1 Material e reagentes. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.14 ANÁLISE DE COR

A cor da superfície das amostras de fishburguer de tilápia cru, assado e grelhado foi medida no sistema  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  obtidos pelo espectrofotômetro HunterLab (MiniScan XE Plus, modelo 45/0-L, Reston-VA, Estados Unidos), que foi calibrado utilizando placas de porcelana branca e preta. As medidas foram realizadas em ambiente climatizado (~22 °C) com o iluminante D65 e ângulo observador de 10°.

A FIGURA 3.9(a) apresenta o diagrama de espaço de cores CIE  $L^*a^*b^*$ , também conhecido como CIELAB, sendo que  $L^*$  representa a luminosidade ( $L^* = 0$  preto e  $L^* = 100$  branco) e  $a^*$  e  $b^*$  são as coordenadas de cores responsáveis pela

cromaticidade: (+a\* é o vermelho e -a\* é o verde, +b\* é o amarelo e -b\* é o azul). (HUNTERLAB, 1996). A escala CIE L\*C\*h (FIGURA 3.9b) consiste no mesmo componente L\*, o croma e o ângulo de tom ou “hue” ( $0^\circ \leq h^\circ \leq 360^\circ$ ). O parâmetro croma ( $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0,5}$ ) e ângulo hue [ $h^\circ = \arctg(b^*/a^*)$ ] são calculados a partir dos resultados dos atributos a\* e b\*. O croma é uma expressão da saturação ou intensidade e claridade da cor que varia na direção radial representando a pureza de uma cor com relação ao cinza. O ângulo de tom ou hue é a cor observável que varia na direção angular representando as diferentes cores existentes. Medidas de cor foram realizadas na superfície de cada fishburguer em triplicata em quatro localizações aleatoriamente selecionadas, conforme descrito por Ganhão, Morcuende e Estévez (2010).

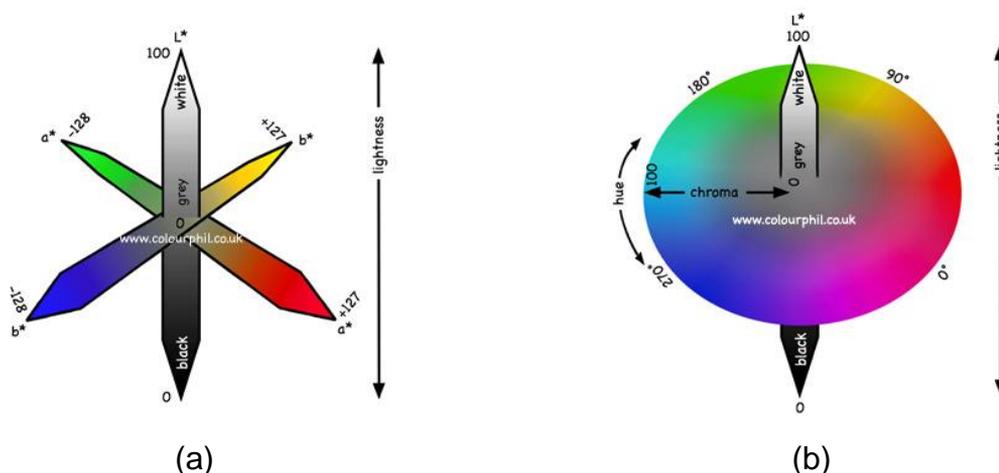


FIGURA 3.9 Diagrama representando o espaço de cor (a) CIE (L\*a\*b\*) e (b) CIE L\*C\*h\*. FONTE: PHIL CRUSE (1997).

### 3.15 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE COCÇÃO

A temperatura foi monitorada no centro geométrico do produto até atingir a temperatura final de 76 °C, conforme descrito na Seção 3.6, utilizando termopares tipo T e um sistema de aquisição de dados (Fieldlogger, Novus, Porto Alegre-RS) conectado a um computador. Os dados de temperatura foram registrados a cada 10 segundos de processo e as curvas de cocção (temperatura por tempo) foram obtidas e o tempo de cocção foi determinado a partir das mesmas.

Dois termopares foram inseridos no centro geométrico do produto e um terceiro termopar foi colocado próximo à amostra. No segundo método, o

fishburguer foi colocado sob uma bandeja de alumínio própria do forno e colocado no forno na parte central, sem virar, com dois termopares inseridos no centro geométrico e um terceiro termopar próximo a amostra. O termopar com a velocidade de aquecimento mais lenta foi considerado como o termopar do centro geométrico, conforme método descrito por Anderson *et al.* (2004). Os fishburgueres utilizados nesses experimentos não foram usados para análises posteriores. Os experimentos foram realizados no mínimo em triplicata.

### 3.16 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ASSAMENTO

A modelagem matemática do método de cocção por assamento do fishburguer foi desenvolvida usando uma metodologia clássica (derivada de ordem inteira) e uma metodologia baseada no cálculo fracionário (derivada de ordem fracionária).

A modelagem consiste na realização de um balanço de energia (INCROPERA; DEWITT, 2003), considerando o fishburguer como o sistema físico que troca calor com as redondezas (ar quente em movimento no forno). A Equação de balanço é dada por:

$$\rho \cdot V \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = -h \cdot A \cdot (T - T_\infty) \quad (3.12)$$

Deve ser ressaltado que no instante inicial, a temperatura do fishburguer é considera uniforme, resultando em uma condição dada por  $T(t=0)=T_0$ . Desta forma, é importante notar que as seguintes hipóteses foram consideradas para derivação do modelo:

- 1) Há apenas transferência de calor por convecção;
- 2) As propriedades físicas  $\rho=1058 \text{ kg/m}^3$  (densidade) e  $c_p=3544 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$  (capacidade calorífica) do fishburguer foram estimadas a partir de modelos de Choi e Okos (1986) *apud* HELDMAN (2007) considerando a composição do produto e foram consideradas constantes, i.e., independentes do tempo e da posição;
- 3) O fishburguer não sofre alteração em suas dimensões, altura = 8 mm e diâmetro = 100 mm.

### 3.17 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram reportados nas tabelas de resultados como média  $\pm$  desvio padrão da média. Sendo os resultados das  $n$  medições,  $y_1, y_2, \dots, y_i, y_n$ , a média é dada pela Equação (3.13) e o desvio padrão da média é dada por (3.15), conforme Equações da TABELA 3.1, descritas por Vuolo (1996).

TABELA 3.1 Equações usadas para determinação da média e erro padrão da média.

| Valor médio verdadeiro                 | Desvio padrão do conjunto de medições                          | Desvio padrão do valor médio             |
|--|--|--|
| $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$ | $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$ | $\sigma_m \cong \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ |
| (3.13)                                 | (3.14)   | (3.15)                                   |

FONTE: VUOLO (1996)

O coeficiente de variação (CV) foi calculado como a razão do desvio padrão do valor médio (Equação 3.15) e o valor médio (Equação 3.13). Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para determinar diferenças significativas com 95 % de significância ( $p < 0,05$ ). A comparação de médias foi realizada usando o Teste de Tukey's. As diferenças foram consideradas significativas quando  $p < 0,05$ . Para verificar a correlação dos dados e obter o coeficiente de correlação, foi realizado o *Matrix Plot*. Os dados foram analisados usando o software *Statistica* para Windows (*Statsoft Inc.*, Tulsa-OK, Estados Unidos).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ESTUDO DO PROCESSO DE CONGELAMENTO DO FISHBURGUER PELOS MÉTODOS DA CURVA DE CONGELAMENTO E DSC

#### 4.1.1 Método da Curva de Congelamento

As temperaturas média, máxima e mínima do freezer sem modo de congelamento rápido (Freezer A) e um segundo freezer com congelamento rápido (Freezer B) estão apresentadas na TABELA 4.1. A temperatura média do Freezer A foi aproximadamente  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  com o máximo de  $-8,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e mínimo de  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$  desde o produto atingir  $0$  até  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A temperatura atingiu  $-8,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  devido a abertura da porta para colocação do aparato experimental. Para o Freezer B com o modo de congelamento rápido, as temperaturas são mais baixas com uma média de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante os experimentos sendo a máxima  $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a mínima  $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

TABELA 4.1 Temperaturas média, máxima e mínima dos freezers durante os experimentos ( $0$  a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para o Freezer A (sem função de congelamento rápido) e Freezer B (com função de congelamento rápido).

| Freezer            | Temperatura média do freezer ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Temperatura máxima do freezer ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Temperatura mínima do freezer ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|--------------------|---|--|--|
| Freezer A (lento)  | $-15 \pm 0$ (CV: 0,03)                              | $-9 \pm 1$ (CV: 0,08)                                | $-21 \pm 0$ (CV: 0,01)                               |
| Freezer B (rápido) | $-25 \pm 1$ (CV: 0,06)                              | $-16 \pm 3$ (CV: 0,20)                               | $-29 \pm 0$ (CV: 0,01)                               |

Resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão da média ( $n=4$ ).  $n$  = número de repetições.  
CV = Coeficiente de variação (desvio padrão/média).

As curvas de congelamento foram obtidas para o fishburguer nos dois freezers para comparar os dois métodos para os parâmetros: temperatura inicial de congelamento, tempo de congelamento de  $0$  a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (zona crítica) e  $0$  a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  (congelamento completo) e velocidades de congelamento para os respectivos tempos. Os tempos e velocidades de congelamento para os dois freezers empregados no estudo estão apresentados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 Tempo de congelamento e velocidade de congelamento dos fishburgueres no Freezer A (sem compartimento de congelamento rápido) e no Freezer B (com compartimento de congelamento rápido) entre 0 a -5 °C e 0 a -18 °C.

| Freezer            | Espessura (mm) | Tempo de congelamento (min)     |                                  | Taxa de congelamento (cm h <sup>-1</sup> ) |                                   |
|--------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------------|--|-----------------------------------|
|                    |                | (0 a -5°C)                      | (0 a -18°C)                      | (0 a -5°C)                                 | (0 a -18°C)                       |
| Freezer A (lento)  | 8,0 ± 0,4      | 120 ± 5 <sup>a</sup> (CV: 0,04) | 253 ± 14 <sup>a</sup> (CV: 0,06) | 0,2 ± 0,0 <sup>b</sup> (CV: 0,05)          | 0,1 ± 0,0 <sup>b</sup> (CV: 0,10) |
| Freezer B (rápido) | 8,3 ± 0,5      | 61 ± 5 <sup>b</sup> (CV: 0,09)  | 96 ± 4 <sup>b</sup> (CV: 0,04)   | 0,4 ± 0,0 <sup>a</sup> (CV: 0,10)          | 0,3 ± 0,0 <sup>a</sup> (CV: 0,04) |

Resultados são expressos como média ± desvio padrão da média (n = 4). n = número de repetições. CV = Coeficiente de variação (desvio padrão/média).

O tempo e a velocidade de congelamento para as duas faixas de temperatura medidas foram significativamente diferentes. O tempo de congelamento medido entre 0 a -5 °C representa a zona de maior formação de cristais (CHEN; PAN, 1997) ou zona crítica (FELLOWS, 2000b). Segundo Fellows (2000b), o tempo que o alimento permanece na zona crítica determina o número e o tamanho dos cristais.

No Freezer A, o fishburguer com espessura média de 8 mm demorou cerca de 2 h (120 min) para atingir -5 °C e no Freezer B levou a metade do tempo, aproximadamente 1 h, para a mesma faixa de temperatura. Pedacos de tilápia com espessura de 11 mm levaram cerca de 6 h para atingir -5 °C em um congelador de ar forçado com temperatura média de -7 °C (CHEN; PAN, 1995). Nesse mesmo estudo, levou aproximadamente 1 h 30 m (90 min) para os pedacos de tilápia de mesma espessura atingir a mesma temperatura (-5 °C) em um congelador de ar forçado com temperatura média de -20 °C, tempo similar ao encontrado para o Freezer B.

O tempo de congelamento medido entre 0 à -18 °C refere-se ao tempo do congelamento completo, segundo Chen e Pan (1997). No Freezer A, demorou aproximadamente 4 horas (253 min) para o congelamento completo do fishburguer, enquanto no Freezer B, levou aproximadamente 1 h 36 m (96 min), quase 3 vezes mais rápido do que o Freezer A. Para o freezer de ar forçado a -20 °C citado anteriormente (CHEN; PAN, 1995), os pedacos de tilápia levaram aproximadamente 2 h para o congelamento completo, valor próximo ao encontrado para o Freezer B. Anderson *et al.* (2004) também concluiu que produtos cárneos levaram mais do que o dobro do tempo para congelar em modelos de freezers sem a função de congelamento rápido. Segundo Anderson *et al.* (2004), o tempo de congelamento

dos produtos foram menores em refrigeradores com capacidade para congelamento rápido, pois a temperatura caiu mais rapidamente e os freezers permaneceram mais tempo em temperaturas baixas, conseqüentemente causando um gradiente de temperatura maior.

A velocidade de congelamento foi mais rápida na faixa entre 0 e -5 °C do que na faixa entre 0 e -18 °C. Esse resultado está de acordo com os resultados de velocidades de congelamento de carne de tilápia encontrados por Chen e Pan (1995) para freezers com ar forçado e nitrogênio líquido. Os autores também verificaram que a velocidade de congelamento foi mais rápida entre 0 e -5 °C do que entre 0 e -18 °C. Os parâmetros tempo e velocidade de congelamento obtidos para o Freezer B comparam-se ao freezer de ar forçado à -19,6 °C estudado por Chen e Pan (1995). O Freezer B apresentou velocidades de congelamento similares a de um congelador de ar forçado à -19,6 °C (CHEN; PAN, 1995) com velocidades de congelamento de 0,37 cm/h para a faixa de 0 à -5 °C e 0,25 cm/h para a faixa de 0 à -18 °C, valores similares aos encontrados para o freezer com temperatura média de -25 °C empregado nesse estudo.

As velocidades de congelamento para os dois freezers do presente estudo se classificam como congeladores lentos, segundo Fellows (2000b). O autor classificou congeladores com velocidades de congelamento de 0,2 cm/h, como congeladores lentos incluindo congeladores de cabine, ar estático e câmaras frias, e congeladores rápidos com velocidades entre 0,5 a 3 cm/h, como congeladores a ar forçado e de placa.

A FIGURA 4.1 apresenta os perfis de temperatura para o Freezer A (lento) e Freezer B (rápido), e as curvas de congelamento do fishburguer obtidas nos dois freezers. O Freezer A (lento) possui um comportamento senoidal devido ao controlador de temperatura do tipo *on-off*, com uma temperatura média de -15 °C (TABELA 4.1). Já o Freezer B (rápido) foi usado no experimento com a função congelamento rápido acionado e nesse modo, o freezer funciona sem interrupção e a temperatura fica mais baixa, com a temperatura média de -25 °C (TABELA 4.1), esse funcionamento sem interrupção pode ser verificado no perfil do Freezer B representado na FIGURA 4.1. Anderson *et al.* (2004) também obtiveram os mesmos perfis de temperatura para o compartimento freezer com relação ao tempo para cinco modelos de refrigeradores domésticos. Os modelos com função de congelamento rápido tiveram uma queda de temperatura mais brusca e

permaneceram em temperaturas mais baixas, enquanto um modelo sem essa função de congelamento rápido, também apresentou o comportamento senoidal.

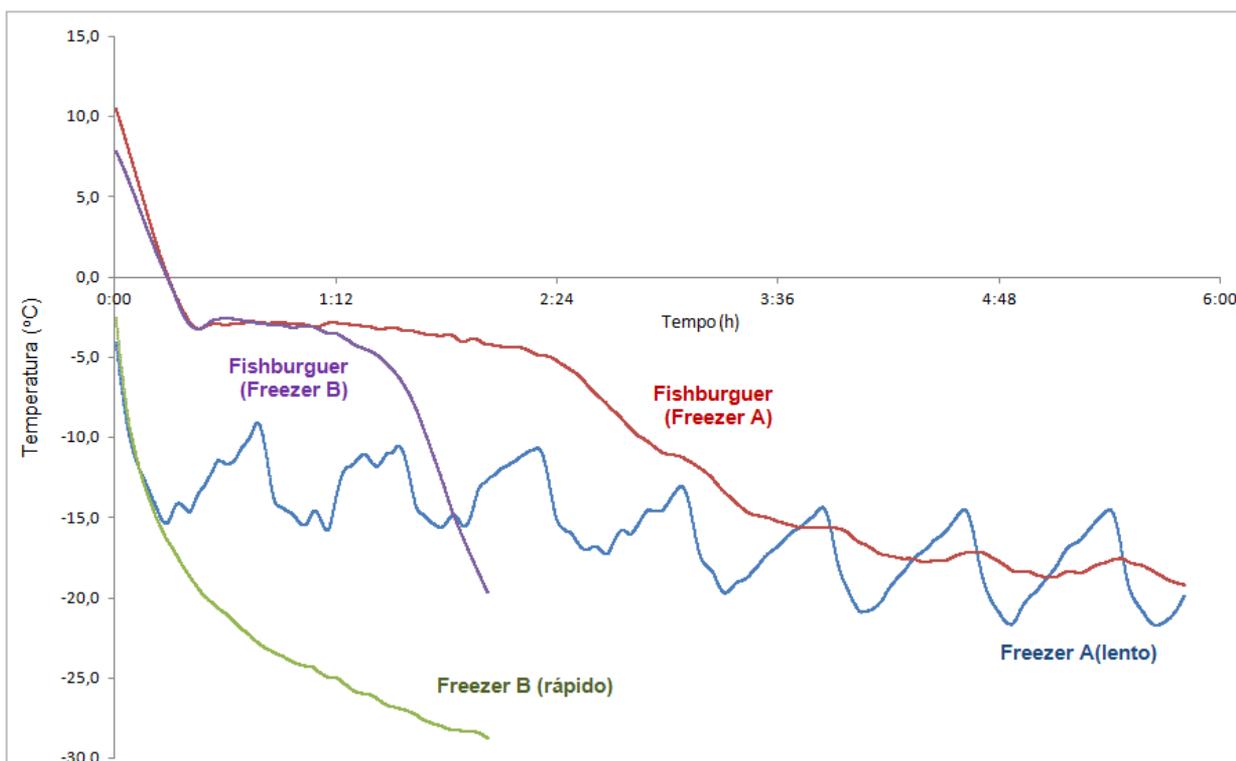


FIGURA 4.1 – Curvas de congelamento temperatura x tempo (h) sobrepostas para os congelamentos lento e rápido, mostrando os perfis de temperatura dos freezers (lento: freezer sem a opção de congelamento rápido e rápido: freezer com a opção de congelamento rápido) e as curvas de congelamento do fishburguer obtidas nos dois freezers.

Segundo Anderson *et al.* (2004), congeladores com o modo de congelamento rápido tem uma queda de temperatura mais rápida do que os que não possuem essa função. Essa queda de temperatura pode ser observada na curva do perfil de temperatura do “Freezer (rápido)” na FIGURA 4.1. A função de congelamento rápido introduzido nos novos modelos de refrigeradores domésticos simulam o congelamento rápido normalmente empregado em sistemas comerciais e industriais visando otimizar o congelamento de alimentos em nível doméstico. (ANDERSON *et al.*, 2004).

As curvas de congelamento obtidas para o fishburguer no Freezer A e Freezer B também estão representadas na FIGURA 4.1. No Freezer A, o fishburguer permanece por um período mais longo em um platô de temperatura na faixa entre 0 e -5 °C (2 h), enquanto no Freezer B, o fishburguer permanece por

aproximadamente 1 h nessa faixa de temperatura, conforme já discutido na TABELA 4.2. Essa faixa de temperatura é considerada uma zona crítica e quanto maior o tempo que o produto permanecer nessa região, maior será a formação de cristais de gelo. No Freezer A, o fishburguer leva mais tempo, em torno de 4 h, para atingir a temperatura final preestabelecida de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Porém, a temperatura do fishburguer no Freezer B cai rapidamente até atingir a temperatura do meio, em torno de  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  e leva somente 1h30m para atingir  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As duas curvas obtidas para os freezers A e B apresentam característica da curva típica de congelamento lento devido ao platô de temperatura entre 0 e  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam separadamente as curvas de congelamento do fishburguer no Freezer A (lento) e no Freezer B (modo de congelamento rápido) indicando os pontos a e b. O ponto “a” representa a ocorrência típica em curvas de congelamento do super-resfriamento ou temperatura de cristalização do gelo e o ponto “b” representa a temperatura inicial de congelamento, conforme descrito por Rahman e Driscoll (1994) para curva de congelamento de carne de lula com 82% de umidade e exemplificado na Seção 3.4.2. Como pode observar na FIGURA 4.1 com as duas curvas sobrepostas, os pontos a e b foram próximos no congelamento lento e no congelamento rápido, a diferença entre as duas curvas está no tempo que o fishburguer permanece na zona crítica entre 0 a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e no tempo para congelamento completo (0 a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

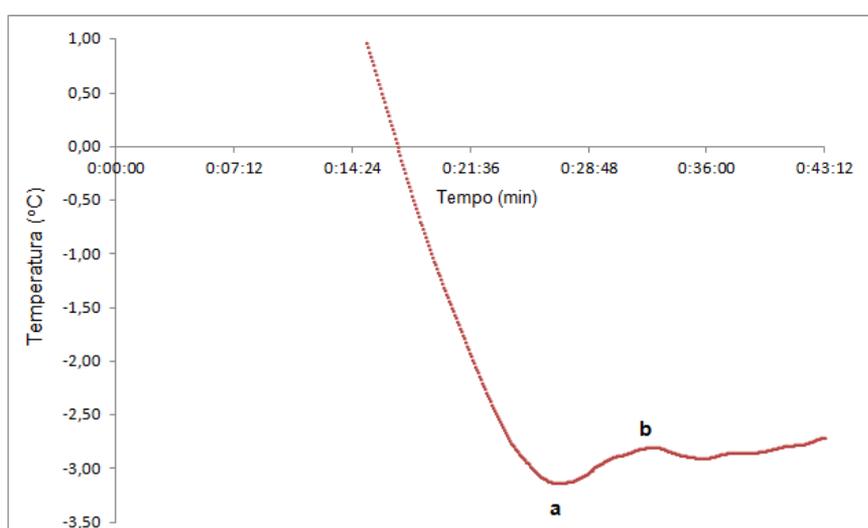


FIGURA 4.2 Curva de congelamento no Freezer A (lento) do fishburguer identificando o ponto (a) temperatura de cristalização do gelo (super-resfriamento) e ponto (b) temperatura inicial de congelamento.

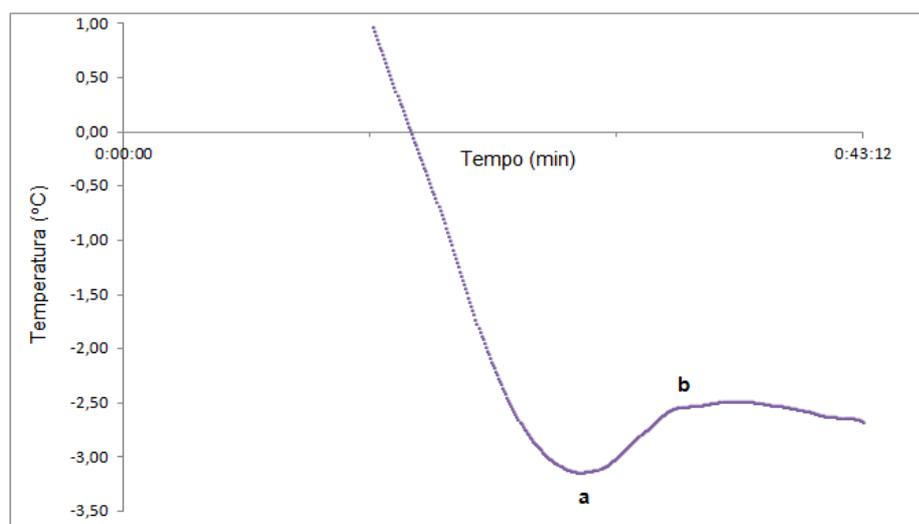


FIGURA 4.3 Curva de congelamento no Freezer B (rápido) do fishburger identificando o ponto (a) temperatura de cristalização do gelo (super-resfriamento) e ponto (b) temperatura inicial de congelamento.

O tempo para atingir a temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ) e a  $T_f$  para os fishburgueres congelados no Freezer A (lento) e no Freezer B (função congelamento rápido) estão apresentados na TABELA 4.3.

TABELA 4.3 Tempo para atingir a temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ) e  $T_f$  para fishburgueres no Freezer A (lento) e Freezer B (modo congelamento rápido).

| Freezer            | Espessura (mm) | Tempo $T_f$ (min)       | $T_f$ (min)                 |
|--------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------|
| Freezer A (lento)  | $8,0 \pm 0,4$  | $38 \pm 4^a$ (CV: 0,10) | $-2,7 \pm 0,1^a$ (CV: 0,03) |
| Freezer B (rápido) | $8,3 \pm 0,5$  | $29 \pm 4^a$ (CV: 0,14) | $-2,7 \pm 0,2^a$ (CV: 0,06) |

Resultados são expressos como média  $\pm$  desvio padrão da média ( $n = 4$ ).  $n$  = número de repetições.  
CV: Coeficiente de variação (desvio padrão/média).

A temperatura inicial do fishburger que contém 72 % de umidade pelo método da curva de congelamento foi de  $-2,7$  °C. O tempo para atingir a  $T_f$  e a  $T_f$  não foram significativamente diferentes entre os dois freezers com velocidades de congelamento diferentes. É esperado que a temperatura inicial de congelamento não variasse com o método de congelamento com diferentes velocidades de congelamento, pois a temperatura inicial de congelamento é uma propriedade do material (MARINI *et al.*, 2014).

#### 4.1.2 Método do DSC

O método do DSC foi usado para obtenção da temperatura inicial de congelamento e da entalpia de fusão ou congelamento do fishburguer e para comparar os valores de  $T_f$  entre os dois métodos.

A FIGURA 4.4 apresenta uma curva endotérmica do fishburguer de tilápia para ilustração dos pontos *peak* e *onset*, o último foi considerado como a temperatura inicial de congelamento, como descrito no método de Bai *et al.* (2001). A curva da água foi usada como linha base e subtraída da amostra para correção. Foi determinada também a entalpia de fusão (delta H) a partir da área da curva endotérmica dos materiais estudados.

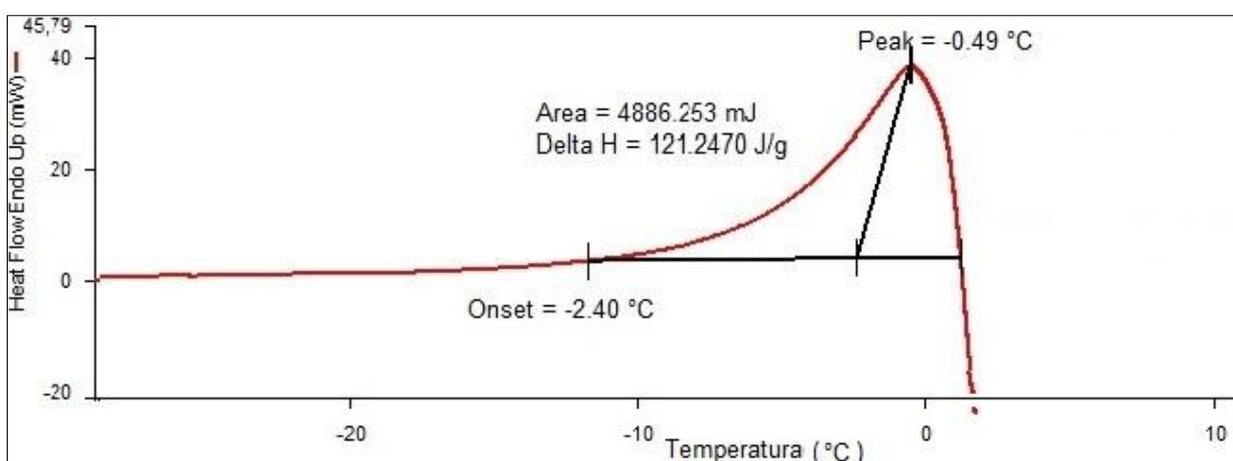


FIGURA 4.4 Curva de fusão endotérmica do fishburguer de tilápia apresentado a temperatura pico (*peak*), temperatura *onset* como a temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ), área da curva e a entalpia de fusão ( $\Delta H$ ).

A  $T_f$  e  $\Delta H$  (média  $\pm$  desvio padrão da média,  $n=3$ ) do fishburguer foram  $(-2,8 \pm 0,44)$  °C e  $(136,4 \pm 16,6)$  J/g, respectivamente. A  $T_f$  para o fishburguer obtida pelo método do DSC não foi significativamente diferente da  $T_f$  obtida pelo método da curva de congelamento  $(-2,7$  °C), logo os dois métodos podem ser utilizados para a determinação da temperatura inicial de congelamento.

O calor específico aparente ( $C_{p,app}$ ) do fishburguer entre a faixa de temperatura de  $(-20$  a  $0)$  °C, onde ocorreu a mudança de fase, aumentou rapidamente de aproximadamente  $(0-30)$  J/g °C. Matuda *et al.* (2011) relataram que o  $C_{p,app}$  aumentou bruscamente de  $(2-15)$  J/g °C na faixa de temperatura de  $(-20$  a  $0)$  °C para massa de pães com diferentes formulações.

Chen e Pan (1995) encontraram valores similares de  $T_f$  para tilápia (*Oreochromis sp.*) com 80,3 % de umidade utilizando os dois métodos, com  $T_f$  de  $-1,03\text{ }^\circ\text{C}$  pelo DSC e  $-0,86\text{ }^\circ\text{C}$  pela curva de congelamento. Os autores observaram que a  $T_f$  variou dependendo da velocidade de aquecimento empregada no DSC. Foi obtido a  $T_f$  de  $-0,89\text{ }^\circ\text{C}$  com uma velocidade de aquecimento de  $1,13\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Com uma velocidade de  $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , a temperatura foi  $0,14\text{ }^\circ\text{C}$  mais baixa, obtendo  $-1,03\text{ }^\circ\text{C}$ . Logo, uma  $T_f$  menor foi obtida com a diminuição da velocidade de temperatura usada no experimento. Variações nas temperaturas obtidas nos termogramas do DSC quando diferentes velocidades de resfriamento/aquecimento são empregadas foram reportadas em outros estudos. Rahman *et al.* (2009) também relataram que o aumento da velocidade de resfriamento desloca o pico da curva para uma temperatura mais alta e consequentemente obtém  $T_f$  maiores.

No presente estudo, foi empregada a velocidade de resfriamento/aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , a qual foi a velocidade mínima recomendada pelo fabricante do DSC utilizado. Logo não foi possível testar velocidades de aquecimento menores ( $0,2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e  $1,1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) como as relatadas no trabalho de Chen e Pan (1995). Velocidades maiores foram testadas previamente, porém curvas mais abertas foram obtidas, dificultando a identificação do pico, marcação dos pontos e consequentemente, a determinação da  $T_f$ . Essa também foi uma dificuldade apontada por Rahman *et al.* (2009) no uso do DSC para determinação da  $T_f$  de alimentos com alto teor de umidade.

Não foram encontrados estudos que determinassem a  $T_f$  de fishburguer de tilápia para efeitos de comparação. Existe uma grande variação nos valores de  $T_f$  para diferentes espécies de peixe e entre frutos do mar (RAHMAN; DRISCOLL, 1994). Valores de  $T_f$  entre  $-0,5\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-2,07\text{ }^\circ\text{C}$  foram encontrados para frutos do mar invertebrados usando o método da curva de congelamento por Rahman e Driscoll (1994). Camarão com 75,7 % de umidade teve  $T_f$  de  $-2,07\text{ }^\circ\text{C}$  (RAHMAN; DRISCOLL, 1994), valor próximo ao encontrado no presente estudo. Foi obtido a  $T_f$  de  $-1,9\text{ }^\circ\text{C}$  para hambúrguer de carne (PHAM *et al.*, 1996) usando um calorímetro adiabático, próximo do valor encontrado nesse trabalho.

Pesquisas anteriores relataram os desafios na medição da temperatura inicial de congelamento para amostras de alimentos não homogêneas. (PHAM, 1996; MILES *et al.*, 1997; BOONSUPHIP; HELDMAN, 2007). Dados experimentais de

temperatura inicial de congelamento do mesmo produto são reportados com variação de  $\pm 1$  °C (RAHMAN, 1994; PHAM, 1996; MILES *et al.*, 1997; BOONSUPHIP; HELDMAN, 2007). A temperatura inicial de congelamento obtida experimentalmente para *haddock* com conteúdo de umidade de 80,3 % variou entre -1,0 °C (MURAKAMI; OKOS, 1989) a -2,94 °C (CHARM; MOODY, 1966).

#### 4.2 QUALIDADE MICROBIOLÓGICA DO FISHBURGUER

Foram realizadas as análises de contagem de coliformes a 45 °C, *Estafilococos* coagulase positiva e *Salmonella* sp para determinação da qualidade microbiológica inicial dos fishburgueres antes de serem submetidos aos tratamentos térmicos ou armazenamento congelado, conforme exigido pela legislação brasileira vigente (BRASIL, 2001) para hambúrgueres à base de pescado refrigerados ou congelados.

As contagens de coliformes e estafilococos estão apresentadas na TABELA 4.4, e foram obtidos  $< 3$  NMP/g e  $< 10^2$  UFC/g, respectivamente. Os valores foram inferiores aos estabelecidos pela legislação brasileira (BRASIL, 2001) e pela Comissão Internacional de Especificações Microbiológicas para Alimentos (ICMSF) (ICMSF, 1986).

TABELA 4.4 Análises microbiológicas realizadas no fishburguer cru.

| Análises                                | Resultados     | Legislação brasileira (BRASIL, 2001) | Legislação internacional (ICMSF, 1986) | Conclusão |
|---|----------------|--------------------------------------|--|-----------|
| Contagem de coliformes a 45 °C          | $< 3$ NMP/g    | Contagem máxima: $10^3$              | Limite por grama: 500                  | Conforme  |
| <i>Estafilococos</i> coagulase positiva | $< 10^2$ UFC/g | Contagem máxima: $10^3$              | Limite por grama: $10^4$               | Conforme  |
| <i>Salmonella</i> sp                    | Ausência       | Ausência                             | Ausência                               | Conforme  |

Conforme descrito na TABELA 4.4, a legislação brasileira (BRASIL, 2001) determina que a contagem máxima de coliformes a 45 °C e *Estafilococos* seja de  $10^3$ . Os critérios microbiológicos internacionais para peixes frescos ou congelados são propostos pela ICMSF (ICMSF, 1986) que estabelece os limites por grama para coliformes a 45 °C (*E. coli*) e *S. aureus* de 500 e  $10^4$ , respectivamente.

Verificou-se ausência de *Salmonella* sp nos fishburgueres, conforme proposto pela ICMSF e exigido pela ANVISA (BRASIL, 2001). Os resultados indicaram que o processamento dos fishburgueres até o tratamento térmico ou armazenagem congelada foi realizada sobre boas condições higiênico-sanitárias exigidas.

### 4.3 MUDANÇAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO FISHBURGUER NO CONGELAMENTO E ARMAZENAMENTO CONGELADO

#### 4.3.1 Medidas de pH e propriedades físicas

As análises de pH, perda de massa com o congelamento (PPCong%), perda de massa na cocção (PPC%), redução de diâmetro (RD%) e redução de espessura (RE%) realizados no fishburguer sem ter sido congelado (Tempo 0) e mensalmente durante o armazenamento congelado por 180 dias estão apresentados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 Mudanças no pH, perda de massa, características de cocção do fishburguer antes do congelamento e durante o armazenamento sob congelamento.

| Tempo<br>(meses) | Fishburguer            |                        |                          |                        |                           |
|------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|
|                  | pH                     | PPCong%                | PPC%                     | RD%                    | RE%                       |
| 0                | 6,3 ± 0,1 <sup>a</sup> | -                      | 11,6 ± 0,2 <sup>c</sup>  | 6,6 ± 0,4 <sup>a</sup> | -17,8* ± 0,5 <sup>c</sup> |
| 1                | 6,3 ± 0,1 <sup>a</sup> | 0,6 ± 0,1 <sup>a</sup> | 14,8 ± 0,5 <sup>b</sup>  | 6,5 ± 0,6 <sup>a</sup> | 14,6 ± 1,1 <sup>b</sup>   |
| 2                | 6,3 ± 0,1 <sup>a</sup> | 0,5 ± 0,1 <sup>a</sup> | 15,3 ± 0,6 <sup>ab</sup> | 6,7 ± 0,3 <sup>a</sup> | 18,7 ± 1,4 <sup>b</sup>   |
| 3                | 6,4 ± 0,1 <sup>a</sup> | 1,0 ± 0,2 <sup>a</sup> | 17,2 ± 0,6 <sup>a</sup>  | 7,7 ± 0,6 <sup>a</sup> | 26,1 ± 1,7 <sup>a</sup>   |
| 4                | 6,4 ± 0,1 <sup>a</sup> | 1,2 ± 0,2 <sup>a</sup> | 16,0 ± 0,4 <sup>ab</sup> | 8,1 ± 0,6 <sup>a</sup> | 25,6 ± 1,3 <sup>a</sup>   |
| 5                | 6,4 ± 0,1 <sup>a</sup> | 1,0 ± 0,2 <sup>a</sup> | 15,4 ± 0,4 <sup>ab</sup> | 7,3 ± 0,2 <sup>a</sup> | 28,0 ± 1,2 <sup>a</sup>   |
| 6                | 6,4 ± 0,1 <sup>a</sup> | 1,1 ± 0,2 <sup>a</sup> | 17,0 ± 0,3 <sup>a</sup>  | 7,0 ± 0,6 <sup>a</sup> | 24,8 ± 0,8 <sup>a</sup>   |
| Equação          |                        | (3.11)                 | (3.4)                    | (3.5)                  | (3.6)                     |

Resultados são expressos como média ± desvio padrão da média. n = número de repetições. pH (n = 3). Perda de massa no congelamento (PPCong%), Perda de massa na cocção (PPC%), Redução do diâmetro (RD%), Redução da espessura (RE%) (n = 5).

\* Aumento de espessura no mês 0 (fishburguer fresco, sem congelar).

Letras diferentes na mesma coluna representam resultados diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

A coluna "Equação" refere-se às equações descritas na Seção "Material e Métodos".

O pH do fishburguer assado foi avaliado (TABELA 4.5) e não apresentou diferença significativa nos 6 meses de armazenamento congelado e ficou em torno de 6,4. Tokur *et al.* (2006) também verificaram que o pH dos *fish fingers* de carpa (*Cyprinus carpio* L., 1758) não apresentaram diferença significativa entre os valores

de pH iniciais e finais (6,8 a 6,7) no período de 5 meses de armazenamento a -18 °C. Das *et al.* (2008) também relataram que o pH de *nuggets* de carne de cabra não variaram, permanecendo em torno de 6,4 até 3 meses de armazenamento congelado (-18 °C). O mesmo comportamento foi verificado por Sahoo e Anjaneyulu (1996) para *nuggets* de carne de búfalo durante armazenamento congelado. Das *et al.* (2008) concluíram que esse efeito pode ser ocasionado pela inibição do crescimento microbiano durante o armazenamento congelado.

A PPCong% não foi avaliada no Tempo 0, pois as amostras não foram submetidas ao congelamento. A perda de massa com o congelamento e durante o armazenamento sob congelamento pode ocorrer devido à desidratação por sublimação do gelo da superfície do alimento sem uma embalagem aderente. (CAMPAÑONE; SALVADORI; MASCHERONI, 2001). Segundo Campañone, Salvadori e Mascheroni (2001), a sublimação do gelo produz uma superfície desidratada que modifica a aparência, cor, textura e sabor dos alimentos; o que torna a perda de massa, um fator econômico e de qualidade importante para a indústria. As perdas nesse estudo ficaram em torno de 0,6 a 1,2 % (TABELA 4.5) e não foi observada diferença significativa com o tempo de armazenamento, provavelmente devido ao uso de embalagem de polietileno usada para armazenar os produtos.

Conforme Johnston *et al.* (1994), a perda de massa por desidratação com o congelamento e armazenagem depende do tipo de freezer usado, do tempo de congelamento, do tipo de alimento a ser congelado, da velocidade do ar e condições operacionais do freezer. A PPCong% ficou dentro de valores encontrados na literatura para peixes congelados sob métodos de congelamento usando ar forçado e placa. Os autores verificaram que o percentual de perda de massa durante o congelamento de bacalhau IQF sob ar forçado, bandejas de filés de peixe sob ar forçado e peixes dentro da embalagem em congelador de placa foram 1,2 %, 1,0 % e 0,5 %, respectivamente. Os mesmos autores concluíram que o tempo de armazenamento sob congelamento não é diretamente relacionado à perda de massa. O aumento da perda de água com o congelamento pode ocasionar mudanças nas propriedades de textura.

O Tempo 0 representa o fishburguer que não foi submetido ao congelamento. O congelamento do fishburguer aumentou a PPC% e a RE% significativamente,

porém a RD% não foi afetada pelo congelamento e pelo tempo de armazenamento congelado. A PPC% variou entre 14,8 % a 17,2 %, mas não apresentou uma tendência durante o tempo de armazenamento congelado.

A PPC% do Tempo 0 apresentou o menor valor (11,6 %), logo o congelamento de produtos cárneos como o fishburger diminui o rendimento dos mesmos. A diminuição do rendimento do fishburger com o congelamento pode ser devido à diminuição da capacidade de retenção de água (CRA), levando a uma maior perda de água durante o cozimento o que provocou um aumento da PPC, como um efeito causado pelo congelamento. Das *et al.* (2008) também relataram que houve uma diminuição da CRA de *nuggets* de cabra depois de 30 dias de armazenamento congelado (-18 °C) que pode ter sido causado por uma desnaturação das proteínas responsáveis pela retenção de água, no processo de congelamento. A CRA para hambúrguer de carne bovina também diminuiu com o tempo de armazenagem congelada a -18 °C por 7 meses (CHEN; SINGH; REID, 1989).

Houve um aumento na espessura (valor RE% negativo) no hambúrguer assado do estado fresco (Tempo 0) de aproximadamente 18 %. López-Vargas *et al.* (2014) verificaram um aumento de aproximadamente 6 % para hambúrgueres de carne de porco. Besbes *et al.* (2008) observaram um aumento entre 42 a 60 % para hambúrgueres de carne bovina com adição de fibra. Logo existe uma grande variação no aumento da espessura dependendo da carne e formulação utilizada.

Porém, com o congelamento do produto, as dimensões do hambúrguer são expandidas pela formação de cristais de gelo que possuem maior volume. A partir do primeiro mês de armazenamento congelado (Tempo 1), os fishburgueres foram assados sem terem sido descongelados, logo as medidas iniciais das dimensões do hambúrguer foram realizadas com ele congelado. A espessura dos fishburgueres nos meses 1 e 2 não variaram significativamente entre si. A partir do mês 3 até o final do experimento (mês 6), foi observado um aumento na RE% com relação aos meses 1 e 2. Essa redução pode ser resultado da maior perda de água como um efeito do tempo de armazenamento congelado, devido à flutuação da temperatura com a armazenagem congelada, ou ainda, devido ao peso do empilhamento dos quatros hambúrgueres armazenados congelados.

Segundo Damodaran (1996), algumas proteínas como as mioglobinas sofrem desnaturação a frio durante o armazenamento a temperaturas inferiores a 0 °C. O

monitoramento das mudanças dimensionais é importante para a manutenção dos padrões de qualidade do hambúrguer, pois os consumidores relacionam negativamente, a diminuição das dimensões do hambúrguer, com a adição excessiva de água. (SÁNCHEZ-ZAPATA *et al.*, 2010).

#### 4.3.2 Análise do perfil de textura e teste de cisalhamento

As TABELA 4.6 e TABELA 4.7 apresentam os resultados referentes às mudanças nos parâmetros de perfil de textura e de Warner-Bratzler durante seis meses de armazenamento congelado. O Tempo 0 (fishburguer sem ter sido congelado) foi realizado para verificar se o simples congelamento do produto afetava os parâmetros de textura avaliados.

O congelamento aumentou a dureza (TABELA 4.6) e a força de cisalhamento (teste de Warner-Bratzler, TABELA 4.7) do fishburguer que foi armazenado a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 dias. A dureza e a força de cisalhamento aumentaram de 23,4 N para 29,9 N, e 4,0 N para 5,5 N, respectivamente. Estudos anteriores apontaram que o armazenamento refrigerado ( $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) aumentou a dureza de hambúrgueres de carne de porco (GANHÃO; MORCUENDE; ESTÉVEZ, 2010; RODRÍGUEZ-CARPENA; MORCUENDE; ESTÉVEZ, 2011). O aumento da dureza durante o armazenamento refrigerado pode ser atribuído à perda de água durante o armazenamento já que a água oferece menos resistência para compressão (RODRÍGUEZ-CARPENA; MORCUENDE; ESTÉVEZ, 2011; YOUSSEF; BARBUT, 2011). Foi observado que os resultados de PPC% e dureza tiveram correlação ( $r > 0,89$ ), indicando que o aumento da dureza pode estar ligado a PPC. Esse efeito de perda de água pode ter ocorrido durante o congelamento o que aumentou a resistência à compressão dos fishburgueres depois de 30 dias armazenados a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , diminuindo a maciez do produto.

Outros pesquisadores relataram que o aumento da dureza dos hambúrgueres durante o armazenamento refrigerado pode ser atribuído à formação de carbonilação proteica, a perda de funcionalidade das proteínas e a formação de *cross-links* entre proteínas (GANHÃO; MORCUENDE; ESTÉVEZ, 2010). Segundo Ordóñez *et al.* (2005b), alterações na textura do pescado são provenientes diretamente das mudanças que ocorrem nas proteínas miofibrilares que estão presentes em maior proporção (65 a 75 % do total) no pescado. Mudanças na

textura de filés de peixe congelados também foram associadas com mudanças nas proteínas do músculo, como a desnaturação proteica (BADII; HOWELL, 2002), resultando em perda da capacidade de retenção de água e aumentando a dureza dos filés de peixe congelados (NG; BAHURMIZ, 2009).

TABELA 4.6 Mudanças nos parâmetros de perfil de textura do fishburguer durante o armazenamento congelado.

| Tempo (meses) | Fishburguer             |                          |                           |                          |                           |
|---------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
|               | Dureza (N)              | Gomosidade (N)           | Elasticidade (cm)         | Coesividade              | Mastigabilidade           |
| 0             | 23,4 ± 0,9 <sup>b</sup> | 12,6 ± 0,3 <sup>c</sup>  | 0,30 ± 0,01 <sup>bc</sup> | 0,42 ± 0,02 <sup>a</sup> | 0,04 ± 0,00 <sup>c</sup>  |
| 1             | 29,9 ± 0,7 <sup>a</sup> | 16,1 ± 0,6 <sup>bc</sup> | 0,29 ± 0,01 <sup>c</sup>  | 0,41 ± 0,02 <sup>a</sup> | 0,05 ± 0,00 <sup>bc</sup> |
| 2             | 33,0 ± 2,1 <sup>a</sup> | 19,3 ± 1,1 <sup>ab</sup> | 0,33 ± 0,01 <sup>ab</sup> | 0,47 ± 0,02 <sup>a</sup> | 0,06 ± 0,01 <sup>ab</sup> |
| 3             | 32,7 ± 1,1 <sup>a</sup> | 18,6 ± 0,7 <sup>ab</sup> | 0,33 ± 0,01 <sup>ab</sup> | 0,46 ± 0,02 <sup>a</sup> | 0,06 ± 0,00 <sup>ab</sup> |
| 4             | 32,6 ± 0,8 <sup>a</sup> | 19,8 ± 0,8 <sup>a</sup>  | 0,34 ± 0,01 <sup>a</sup>  | 0,48 ± 0,02 <sup>a</sup> | 0,07 ± 0,00 <sup>a</sup>  |
| 5             | 32,5 ± 1,6 <sup>a</sup> | 20,6 ± 1,3 <sup>a</sup>  | 0,33 ± 0,01 <sup>a</sup>  | 0,49 ± 0,02 <sup>a</sup> | 0,07 ± 0,01 <sup>a</sup>  |
| 6             | 35,5 ± 1,4 <sup>a</sup> | 21,3 ± 0,8 <sup>a</sup>  | 0,33 ± 0,01 <sup>ab</sup> | 0,49 ± 0,02 <sup>a</sup> | 0,07 ± 0,00 <sup>a</sup>  |

Resultados são expressos como média ± desvio padrão da média (n = 12). n = número de repetições. Letras diferentes na mesma coluna representam resultados diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

TABELA 4.7 Mudanças nos parâmetros de Warner-Bratzler do fishburguer durante o armazenamento congelado.

| Tempo (meses) | Teste de cisalhamento por Warner-Bratzler |                           |
|---------------|---|---------------------------|
|               | Força máxima (N)                          | Energia máxima (J)        |
| 0             | 4,0 ± 0,2 <sup>b</sup>                    | 0,08 ± 0,01 <sup>c</sup>  |
| 1             | 5,5 ± 0,2 <sup>a</sup>                    | 0,10 ± 0,00 <sup>ab</sup> |
| 2             | 5,6 ± 0,2 <sup>a</sup>                    | 0,09 ± 0,00 <sup>ac</sup> |
| 3             | 5,7 ± 0,2 <sup>a</sup>                    | 0,10 ± 0,00 <sup>ab</sup> |
| 4             | 6,2 ± 0,3 <sup>a</sup>                    | 0,11 ± 0,00 <sup>b</sup>  |
| 5             | 5,5 ± 0,2 <sup>a</sup>                    | 0,10 ± 0,00 <sup>ab</sup> |
| 6             | 5,8 ± 0,4 <sup>a</sup>                    | 0,10 ± 0,01 <sup>ab</sup> |

Resultados são expressos como média ± desvio padrão da média (n=12). n = número de repetições. Letras diferentes na mesma coluna representam resultados diferentes pelo teste de Tukey (p<0,05).

A dureza do fishburguer encontrada nesse estudo foi similar à dureza (25,7 N) da salsicha de corvina-de-boca-amarela (*Atractoscion aequidens*) (RAHMAN *et al.*, 2007). A dureza de hambúrguer de carne de porco assados com adição de extratos de frutas variaram entre 23,3 a 32,7 N (GANHÃO; MORCUENDE; ESTÉVEZ, 2010), dentro dos valores encontrados nesse estudo. A força de cisalhamento foi de 7,2 N para *nuggets* de carne de cabra com adição de massa

soja indicando a textura macia do fishburguer de tilápia que teve valores entre 4 a 6 N. O tempo de armazenamento congelado avaliado (1 a 6 meses) não afetou a dureza e a força de cisalhamento dos fishburgueres.

O presente estudo usando textura instrumental está de acordo com os resultados encontrados por Tokur *et al.* (2004) que concluíram que não ocorreram mudanças significativas no parâmetro de textura de fishburguer de tilápia congelado por até 8 meses avaliado através de análise sensorial realizado com um painel treinado. HassabAlla *et al.* (2009) também apontaram que não houve diferença significativa na textura sensorial de fishburguer de *catfish* (*Clarias* spp) depois de 4 meses de armazenamento congelado. O armazenamento congelado por 5 meses não afetou a força de cisalhamento de Kramer de *patties* de carne bovina. (LÓPEZ-LÓPEZ *et al.*, 2010). Outros estudos (BADII; HOWELL, 2002; NG; BAHURMIZ, 2009) apontaram o aumento da dureza de filés de peixe com o tempo de armazenamento congelado. Porém, não foram encontrados estudos que monitorassem mudanças no perfil de textura (TPA) e nos parâmetros de Warner-Bratzler de fishburguer com o tempo de armazenamento congelado.

A energia máxima requerida no teste de Warner-Bratzler (TABELA 4.7) não apresentou uma tendência variando entre 0,08 J até 0,11 J durante o período de avaliação, logo esse parâmetro não foi sensível às mudanças de textura com o tempo de armazenamento.

Os valores da gomosidade e coesividade ficaram entre 12,6 N e 16,1 N; e 0,4 e 0,5, respectivamente, para o fishburguer sem congelar e o armazenado congelado por um mês. A gomosidade e mastigabilidade apresentaram mudanças similares com o período de armazenamento congelado, ou seja, não variaram entre os meses 1 a 3 e não houve diferença nesses parâmetros entre os meses 2 a 6. Porém, a gomosidade (16,1 N a 21,3 N) e mastigabilidade (0,05 J a 0,07 J) aumentaram significativamente comparando o “mês 1” e os meses 4 a 6 de armazenamento congelado.

Foi observado que a RE% (TABELA 4.5) teve um aumento significativo a partir do 3º mês de armazenamento o que pode estar relacionado ao aumento da perda de água e gordura e conseqüentemente aumento nos parâmetros mastigabilidade e gomosidade. Os resultados de RE% e mastigabilidade tiveram correlação entre resultados ( $r > 0,89$ ), assim como para RE% e gomosidade ( $r > 0,87$ ). Ninan, Bindu e Joseph (2010) avaliaram a textura de produtos a base de

polpa de tilápia (*Oreochromis mossambicu*), como bolinhos de peixe, através de análise sensorial e concluíram que a textura se tornou “borrachenta” a partir do 4º mês de armazenamento congelado (-20 °C). Esse efeito pode ter sido ocasionado pela formação de ligações covalentes entre os grupos carbonil de lipídios oxidados e proteínas do músculo. (NINAN; BINDU; JOSEPH, 2010).

A elasticidade e coesividade não apresentaram diferença no período de armazenagem estudado, conforme a TABELA 4.6. Não houve diferença significativa entre a elasticidade da amostra no Tempo 0 e Tempo 6, e os valores ficaram entre 0,29 e 0,34 cm. Foram obtidos valores similares aos encontrados para hambúrguer de carne de avestruz (0,33 cm) (FERNÁNDEZ-LÓPEZ *et al.*, 2006), porém menores que os encontrados para *nuggets* de cabra (0,72 a 0,81 cm) (DAS *et al.* 2008) e hambúrguer de carne de porco (0,96 cm) (GANHÃO; MORCUENDE; ESTÉVEZ, 2010).

#### 4.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE COCÇÃO DO FISHBURGUER

As curvas de temperatura por tempo dos dois métodos de cocção, grelhamento e assamento, estão apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6 como a média das triplicatas e o desvio padrão da média. O tempo (média  $\pm$  desvio padrão da média; n = 5) do assamento e grelhamento do fishburguer foi de (4,0  $\pm$  0,1) min e (4,4  $\pm$  0,4) min, respectivamente. Não houve diferença significativa entre o tempo de cocção dos dois métodos avaliados.

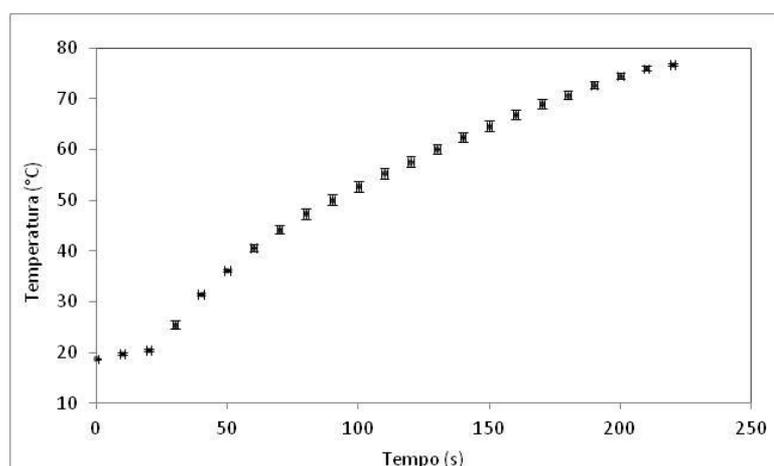


FIGURA 4.5 – Curva de assamento do fishburguer.

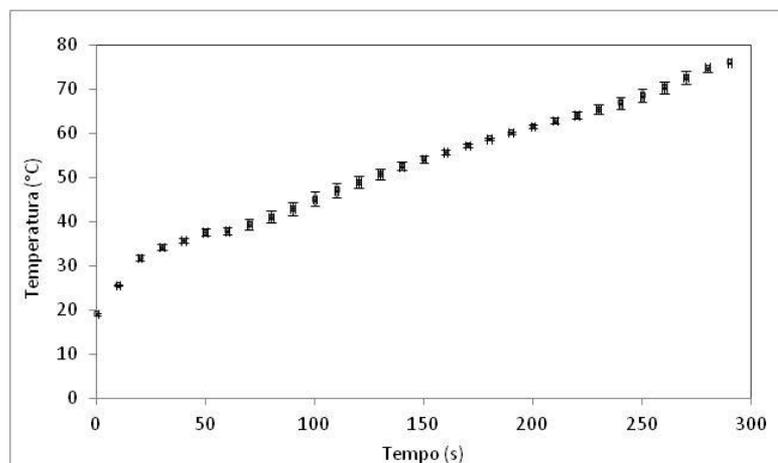


FIGURA 4.6 – Curva de grelhamento do fishburger.

É observado nas Figuras acima que no assamento a amostra demora mais tempo (20 s) para começar a aumentar a temperatura devido a abertura da porta do forno para colocar a bandeja com a amostra e o aquecimento da superfície de contato com o alimento. No caso do grelhamento, a temperatura começa a aumentar rapidamente, atingindo 30 °C em 20 s de processo, pois a chapa metálica estava pré-aquecida e a amostra é colocada diretamente nessa superfície metálica aquecida (fonte de calor).

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DOS PRODUTOS

A composição centesimal (base úmida e base seca), atividade de água ( $a_w$ ) e pH da matéria-prima e do fishburger de tilápia cru e sob diferentes métodos de cocção (assado e grelhado) estão apresentados na TABELA 4.8. A formulação do fishburger consiste de 72% de filé de tilápia moído, 3% proteína texturizada de soja (PTS), 2% condimentos e 23% agentes de liga (água, farinha de trigo e óleo de girassol).

TABELA 4.8 Composição centesimal [%m/m], atividade de água ( $a_w$ ) e potencial hidrogênio iônico (pH) do filé de tilápia e fishburger.

|                                      | Umidade<br>[%m/m]       | Lipídios<br>[%m/m]      | Proteína<br>[%m/m]      | Cinzas<br>[%m/m]        | $a_w$                    | pH                     |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| Filé de tilápia cru                  | 78,4 ± 0,0              | 2,6 ± 0,1               | 15,1 ± 0,1              | 0,8 ± 0,0               | 0,99 ± 0,00              | 6,5 ± 0,1              |
| <i>Efeito da cocção (base úmida)</i> |                         |                         |                         |                         |                          |                        |
| Fishburger cru                       | 72,0 ± 0,2 <sup>a</sup> | 5,2 ± 0,2 <sup>b</sup>  | 14,0 ± 0,1 <sup>b</sup> | 2,2 ± 0,0 <sup>b</sup>  | 0,98 ± 0,00 <sup>a</sup> | 6,1 ± 0,1 <sup>a</sup> |
| Fishburger assado                    | 68,3 ± 0,2 <sup>b</sup> | 6,6 ± 0,2 <sup>a</sup>  | 16,5 ± 0,1 <sup>a</sup> | 2,7 ± 0,1 <sup>a</sup>  | 0,98 ± 0,00 <sup>a</sup> | 6,3 ± 0,1 <sup>a</sup> |
| Fishburger grelhado                  | 68,4 ± 0,3 <sup>b</sup> | 6,6 ± 0,1 <sup>a</sup>  | 16,6 ± 0,1 <sup>a</sup> | 2,6 ± 0,0 <sup>a</sup>  | 0,98 ± 0,00 <sup>a</sup> | 6,3 ± 0,1 <sup>a</sup> |
| <i>Efeito da cocção (base seca)</i>  |                         |                         |                         |                         |                          |                        |
| Fishburger cru                       |                         | 18,6 ± 0,5 <sup>a</sup> | 49,9 ± 0,4 <sup>b</sup> | 7,7 ± 0,1 <sup>b</sup>  |                          |                        |
| Fishburger assado                    |                         | 20,7 ± 0,7 <sup>a</sup> | 52,2 ± 0,2 <sup>a</sup> | 8,5 ± 0,2 <sup>a</sup>  |                          |                        |
| Fishburger grelhado                  |                         | 20,9 ± 0,4 <sup>a</sup> | 52,6 ± 0,3 <sup>a</sup> | 8,2 ± 0,1 <sup>ab</sup> |                          |                        |

Resultados são expressos como média ± desvio padrão da média (n = 3). n = número de repetições.

*Base úmida*: razão entre a massa do componente (água, lipídios, etc) presente na amostra e a massa total da amostra.

*Base seca*: razão entre a massa do componente presente na amostra e a massa da matéria seca.

Letras diferentes na mesma coluna representam resultados diferentes pelo teste de Tukey (p < 0,05).

A  $a_w$  do filé de tilápia utilizada nesse trabalho foi de 0,99, valor próximo ao valor de  $a_w$  de 0,98 encontrado para o produto elaborado cru, assado e grelhado. Os valores de atividade de água encontrados estão de acordo com os valores de  $a_w$  para pescados em geral. (JOHNSTON e LIN, 1987). Resultados similares foram obtidos por Sánchez-Zapata *et al.* (2010) que reportou a  $a_w$  entre 0,99 e 0,98 para hambúrgueres de carne suína crus e cozidos.

A alta  $a_w$  obtida para os produtos cozidos, a qual não sofreu mudança com relação ao fishburger cru, mostra que a formulação utilizada nesse estudo teve boas propriedades de gelificação. O conteúdo de água do fishburger cru (72 %) e o assado/grelhado (68 %) foram elevados. Este resultado confirma que a formulação usada tem boa capacidade de retenção de água com o aquecimento devido as propriedades de gelificação retendo água e gordura. Normalmente é empregado de 4 a 4,5% para formação de emulsão em hambúrguer tradicional. Mesmo a tilápia sendo um peixe de água doce, a baixa concentração de sal (1,5 %) proposta nesse estudo foi suficiente para formar uma emulsão cárnea.

O pescado é considerado um alimento de baixa acidez com pH maior que 4,5. (GONÇALVES, 2011). Foi encontrado o pH de 6,5 para o filé de tilápia, valor dentro do limite estabelecido pelo Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos Origem Animal (RIISPOA). A legislação estabelece que os valores de pH da carne externa e interna para peixes frescos seja inferior a 6,8 e 6,5, respectivamente. (BRASIL, 1952). Com a adição de ingredientes e homogeneização

da massa, o pH do fishburguer cru reduziu para 6,1 comparado ao pH de 6,5 do filé de tilápia, matéria-prima base na produção dos fishburgueres. Este resultado está de acordo com estudos anteriores realizados com hambúrguer de peixe. Vanitha *et al.* (2013b) obtiveram valores de pH que variaram entre 6,8 a 6,1 durante 17 dias de armazenamento refrigerado de fishburguer de *Catla catla*. Taskaya *et al.* (2003) encontraram valores de pH entre 5,6 e 7,0 para fishburguer de truta arco-íris durante 21 dias de armazenagem refrigerada.

A composição centesimal do filé de tilápia foi de 78,4 % de umidade, 2,6 % de lipídios, 15,1 % de proteína e 0,8 % de cinzas, similar aos valores relatados por outros autores. Filho (2009) encontrou 78,3 %, 2,9 %, 17,8 %, 1,0 % para umidade, lipídios, proteínas, cinzas, respectivamente. O conteúdo de carboidratos pode ser estimado pela diferença entre os componentes químicos e foi obtido um valor de 3,2 % para os filés de tilápia. Carboidratos, principalmente representado como glicogênio em peixes, consistem de uma porcentagem mínima na composição química do músculo do peixe a qual é utilizada para fins de energia pelos peixes. (BABALOLA *et al.*, 2011).

Weber *et al.* (2008) encontraram aproximadamente 1,5 % de composição total remanescente para filés de jundiá crus (*Rhamdia quelen*). Babalola *et al.* (2011) relataram que o conteúdo de carboidratos totais foi em torno de 1,5 a 4,5 % para cinco espécies de peixe (*T. trachurus*, *S. aurita*, *M. furnieri*, *S. scombrus* and *C. gariepinus*) da Nigéria. Nurnadia *et al.* (2011) determinaram a composição centesimal de 20 espécies de peixe e relatou que todas as espécies não tiveram teor de carboidratos, exceto pelo *Fringescale sardinella* a qual foi obtido 3 %. Os autores (Babalola *et al.*, 2011; Nurnadia *et al.*, 2011, Weber *et al.*, 2011) consideram esse valor como insignificante, pois essa determinação foi derivada e estimada a partir da diferença entre os outros componentes, além de ser conhecido que a carne de peixe possui baixo teor desse componente.

A composição centesimal do fishburguer cru foi similar ao encontrado pelos autores Fogaça e Sant'Anna (2007), que relataram valores de umidade (76,1 %), lipídios (0,6 %), proteínas (20,7 %), cinzas (2,3 %) para hambúrgueres de tilápia contendo 98,8 % de filé de tilápia e 1,2 % de condimentos. Na formulação do presente estudo, o conteúdo de lipídios é maior (5,2 %) devido à adição de óleo de girassol e o teor de proteínas é menor (14 %) provavelmente pela menor adição de fonte proteica (72 % de filé de tilápia e 3 % de PTS) na formulação. A composição

centesimal do fishburguer assado e grelhado foi similar ao relatado por Bochi *et al.* (2008) que elaboraram fishburgueres grelhados com filé de jundiá e obtiveram 68,3 % de umidade, 6,1 % de lipídios, 18,9 % de proteína, 2,6 % de cinzas e 4,2 % de carboidratos.

No presente estudo, a soma dos teores de umidade, lipídios, proteínas e cinzas foi aproximadamente 92 % para os fishburgueres assados e grelhados. É conhecido que peixes possuem baixo conteúdo de carboidratos (TOKUR *et al.*, 2006), logo o percentual remanescente da análise aproximada, cerca de 6 %, é devido principalmente à farinha de trigo adicionada na formulação dos fishburgueres como agente de liga, assim como também foi utilizada na formulação de Bochi *et al.* (2008). Vanitha *et al.* (2013b) e Taskaya *et al.* (2003) obtiveram 12,5 % e 14,5 % de carboidratos totais para fishburguer de *Catla catla* e fishburguer de truta-arco-íris, respectivamente, devido à adição de ingredientes ricos em carboidratos como farinha de milho, batata e farinha de rosca. O aumento no teor de cinzas do fishburguer (2,2 %) comparado a filé de tilápia (0,8 %) é devido à adição de ingredientes durante a preparação dos fishburgueres.

A TABELA 4.8 também mostra as mudanças na composição centesimal, depois da cocção para hambúrgueres que foram assados e grelhados. O conteúdo de umidade do fishburguer cru reduziu de 72 % para aproximadamente 68 % para os dois processos de cocção avaliados. Uma diminuição do teor de umidade de hambúrgueres de jundiá com o grelhamento também foi observado por Bochi *et al.* (2008), reduzindo de 74 % para 63 % com a cocção. O maior rendimento dos fishburgueres obtidos no presente estudo pode ser devido a menor temperatura final (76 °C) e aos menores tempos de cocção utilizados (~4 min) discutidos na Seção 4.4. Porém, como pode ser observado na TABELA 4.8, não houve diferença entre o teor de umidade entre os hambúrgueres submetidos aos dois processos de cocção. Dreeling, Allen e Butler (2000) também verificaram que os métodos de cocção por assamento e grelhamento para hambúrguer de carne com baixo teor de gordura não afetaram o conteúdo de umidade. Já García-Arias *et al.* (2003) observaram que filés de sardinha grelhados perderam maior conteúdo de água do que filés assados.

Os conteúdos de lipídios, proteínas e cinzas (base úmida) aumentaram depois da cocção. Observando os dados da composição centesimal em base seca (g/100 g de matéria seca) para uma melhor comparação, a cocção não afetou o

conteúdo de lipídios. Porém, houve um aumento nos teores de proteína para os hambúrgueres depois da cocção. Esse resultado está de acordo com o relatado por Bochi *et al.* (2008) que também observou um aumento do conteúdo de proteína com a cocção. O conteúdo de cinzas (base seca) permaneceu o mesmo para o hambúrguer grelhado, porém aumentou para o assado. Esses resultados estão de acordo com o estudo realizado por García-Arias *et al.* (2003), em que os autores observaram um aumento nos teores de proteína e cinzas para os filés de sardinha depois de assados em forno convencional. Esse mesma pesquisa verificou que o conteúdo de lipídios diminuiu com o assamento dos filés, o que não ocorreu com o assamento dos fishburgueres desse estudo, provavelmente pela formação de emulsão cárnea, e conseqüentemente, retenção de lipídios com a cocção.

Não houve diferença significativa na composição centesimal entre os hambúrgueres assados e grelhados, mostrando que os dois métodos de cocção estudados não afetam a composição centesimal dos produtos finais. Resultados similares foram encontrados para filés de jundiá assados e grelhados (WEBER *et al.*, 2008). Dreeling, Allen e Butler (2000) observaram que os conteúdos de lipídios e proteína de hambúrgueres de carne não foram afetados pelos cinco métodos de cocção estudados, e ainda que os teores de umidade não foram afetados nos métodos de grelhamento e assamento. García-Arias *et al.* (2003) relataram que os teores de proteína, lipídios e cinzas não apresentaram diferença entre os métodos de assamento e grelhamento de filés de sardinha, porém obtiveram diferença para o teor de umidade.

#### 4.6 EFEITOS DOS MÉTODOS DE COCÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO FISHBURGUER

##### 4.6.1 Características de cocção e propriedades de textura

As características de cocção como, rendimento, redução de diâmetro, retenção de lipídios, retenção de umidade e perda de água por centrifugação para fishburguer preparado na forma assada e grelhada estão apresentadas na TABELA 4.9.

Os rendimentos na cocção pelos métodos de assamento e grelhamento foram de 88,6 % e 85,3 %, respectivamente. O método de assamento teve o maior

rendimento e teve uma cocção mais uniforme, observada visualmente. A transferência de calor ocorre principalmente por convecção do ar aquecido que circunda o alimento. No grelhamento, foi observado que a superfície do fishburguer em contato com as placas do *grill* ficaram mais ressecadas devido à transferência de calor por condução para dentro do alimento, o que pode explicar o menor rendimento.

TABELA 4.9 Características de cocção e textura de fishburguer assado e grelhado.

|  | Assado                   | Grelhado                 | Equação |
|--|--------------------------|--------------------------|---------|
| <i>Características de cocção</i>           |                          |                          |         |
| Rendimento (RC%) ( <i>n</i> = 6)           | 88,6 ± 0,3 <sup>a</sup>  | 85,3 ± 0,4 <sup>b</sup>  | (3.7)   |
| Redução de diâmetro (RD%) ( <i>n</i> = 12) | 6,3 ± 0,4 <sup>a</sup>   | 6,1 ± 0,4 <sup>a</sup>   | (3.5)   |
| Retenção de lipídios (%) ( <i>n</i> = 3)   | 133,7 ± 1,9 <sup>a</sup> | 137,6 ± 0,2 <sup>a</sup> | (3.8)   |
| Retenção de umidade (%) ( <i>n</i> = 3)    | 95,8 ± 0,5 <sup>a</sup>  | 92,5 ± 0,1 <sup>b</sup>  | (3.9)   |
| Perda de água (EW%) ( <i>n</i> = 8)        | 11,7 ± 0,4 <sup>a</sup>  | 12,1 ± 0,4 <sup>a</sup>  | (3.10)  |
| <i>Propriedades de textura (n = 12)</i>    |                          |                          |         |
| Força de cisalhamento (N)                  | 4,0 ± 0,2 <sup>b</sup>   | 5,5 ± 0,2 <sup>a</sup>   |         |
| Trabalho de cisalhamento (J)               | 0,08 ± 0,00 <sup>b</sup> | 0,11 ± 0,00 <sup>a</sup> |         |

Resultados são expressos como média ± desvio padrão da média. *n* = número de repetições.

Letras diferentes na mesma linha representam resultados diferentes pelo teste de Tukey (*p* < 0,05).

A coluna "Equação" refere-se às equações descritas na Seção "Material e Métodos".

Os valores de rendimento encontrados foram mais altos que outros estudos realizados com fishburguer de jundiá (*Rhamdia quelen*) (BOCHI *et al.*, 2008) e com carne bovina (ALESSON-CARBONELL *et al.*, 2005). Os autores Bochi *et al.* (2008) avaliaram o rendimento de fishburgueres grelhados com diferentes concentrações de resíduos da filetagem de jundiá e obtiveram rendimentos entre 65,9 a 74,9 %. Alesson-Carbonell *et al.* (2005) encontraram valores entre 62,3 a 73,3 % para hambúrguer de carne bovina assados em forno de convecção forçada. Os rendimentos mais altos encontrados nesse estudo podem ser resultado do uso de agentes de liga como farinha de trigo na formulação e o processo a baixa temperatura para formar o gel proteico na etapa de homogeneização da massa do fishburguer o que contribui para menor perda de componentes como água e lipídios durante a cocção.

As porcentagens de redução de diâmetro dos fishburgueres assados ou grelhados não apresentaram diferença significativa. Berry (1992) obteve valores que variaram entre 12,9 % a 18,3 % para hambúrgueres de carne. A redução de

diâmetro encontrada nesse estudo foi menor do que encontrada por outros autores o que está de acordo com o maior rendimento obtido. Dreeling, Allen e Butler (2000) também concluíram que os métodos de grelhamento e assamento não influenciaram a porcentagem de redução de diâmetro de hambúrgueres de carne.

Os valores de retenção de lipídios não apresentaram diferença entre os métodos de cocção. A retenção de lipídios foi positiva, ou seja, houve um aumento do teor de lipídios depois da cocção. Khalil (2000) também encontrou retenção positiva de lipídios entre 130 % a 138 % para hambúrgueres de carne bovina com baixo teor de gordura. Tornberg *et al.* (1989) concluiu que a gordura é mais facilmente removida de hambúrgueres com alto conteúdo de lipídios devido a maior probabilidade de encontro e expansão das *droplets* de gordura que estão em maior número e fundem com a cocção. Conseqüentemente hambúrgueres com baixo conteúdo de lipídios, como a formulação usada nesse estudo (5,2 %, TABELA 4.8) e usada no estudo de Khalil (2000) com teor de lipídios ao redor de 3,5 %, caracteriza uma densa matriz de proteína com baixo conteúdo de gordura que previne a migração de gordura dos hambúrgueres durante o processo de cocção (TORBERG *et al.*, 1989; BERRY, 1992; KHALIL, 2000).

Bochi *et al.* (2008) encontraram valores entre 75,8 a 90 % de retenção de lipídios sendo que o maior valor encontrado foi para a formulação controle que utilizou a maior concentração de filé de jundiá, ou seja, com o maior teor de proteína, formando uma densa matriz proteica que evita a perda de gordura na cocção. A retenção positiva dos lipídios também pode ser devido à possibilidade de maior extração dos lipídios depois da cocção já que o método de extração de lipídios usado nesse estudo foi a frio e o próprio processo de cocção liberou ácidos graxos que estavam anteriormente ligados com outros componentes da matriz alimentícia.

Para retenção de umidade, os hambúrgueres assados apresentaram maior retenção de umidade (95,8 %) comparada aos grelhados (92,5 %). Conseqüentemente, o maior rendimento obtido pelo método de assamento em forno de convecção forçada de ar deve ter sido pela maior retenção de umidade dos hambúrgueres de tilápia assados (88,6 %) comparado ao método de grelhamento (85,3 %). O mesmo estudo realizado por Bochi *et al.* (2008) para fishburger de jundiá obteve valores de retenção de umidade entre 57,7 a 63,7 % para as diferentes formulações. A maior retenção de umidade com conseqüente maior

rendimento dos fishburgueres assados e grelhados encontrada nesse estudo pode ser devida à menor temperatura final de cocção (76 °C) escolhida como ponto final da cocção, comparado a 80 °C usado por Bochi *et al.* (2008). Berry (1992) relatou que hambúrgueres cozidos até temperaturas internas maiores, em torno de 80 °C, possuem menores rendimento de cocção.

A perda de água por centrifugação (EW%) representa o inverso da capacidade de retenção de água (CRA), ou seja, a menor percentagem de água extraída pelo método de centrifugação significa a maior CRA (RAMIREZ *et al.*, 2002; DAS *et al.*, 2008). Segundo Ordóñez *et al.* (2005b), muitas propriedades físicas, como cor, textura e dureza, dependem em parte da capacidade de retenção de água da carne. Os métodos avaliados nesse estudo não apresentaram diferença significativa com valores de 11,7 e 12,1 % para EW%. Esses resultados indicam que as moléculas de água possuem a mesma interação com as proteínas da carne de peixe e os outros ingredientes utilizados na formulação, ou seja, os métodos de assamento e grelhamento não afetaram a capacidade de retenção de água do material.

A porcentagem de água extraída variou entre 7,6 % a 28,3 % para produtos de peixe reestruturados semelhante a presuntos (RAMIREZ *et al.*, 2002), valores que estão dentro dos encontrados nesse estudo. Os resultados estão conforme os obtidos por Das *et al.* (2008) que encontraram valores de EW% que variaram de 10,1 a 12,7 % para formulações de *nuggets* de carne de cabra. De acordo com Das *et al.* (2008) e Ramirez *et al.* (2002), mais água pode ser absorvida pela massa com o aumento do conteúdo de proteínas na formulação. Ramirez *et al.* (2002) também relatou que a CRA em produtos cárneos é influenciada pelas interações proteína-proteína e proteína-água. O alto valor de rendimento de cocção e baixo valor de retenção de umidade obtidos nesse estudo podem estar relacionados a essas interações.

As propriedades de textura, força de cisalhamento e trabalho de cisalhamento de Warner-Bratzler, apresentaram diferença significativa entre os dois métodos avaliados. O fishburguer grelhado apresentou valores de 5,5 N e 0,11 J para força de cisalhamento e trabalho de cisalhamento, respectivamente. Enquanto o fishburguer assado apresentou valores mais baixos de 4,0 N e 0,08 J, respectivamente. Esse aumento das propriedades de textura pode ter ocorrido devido ao ressecamento das superfícies dos fishburgueres que ficaram em contato

com as grelhas superiores e inferiores do aparelho *grill* empregado nesse estudo, como mostra na FIGURA 4.7(B).

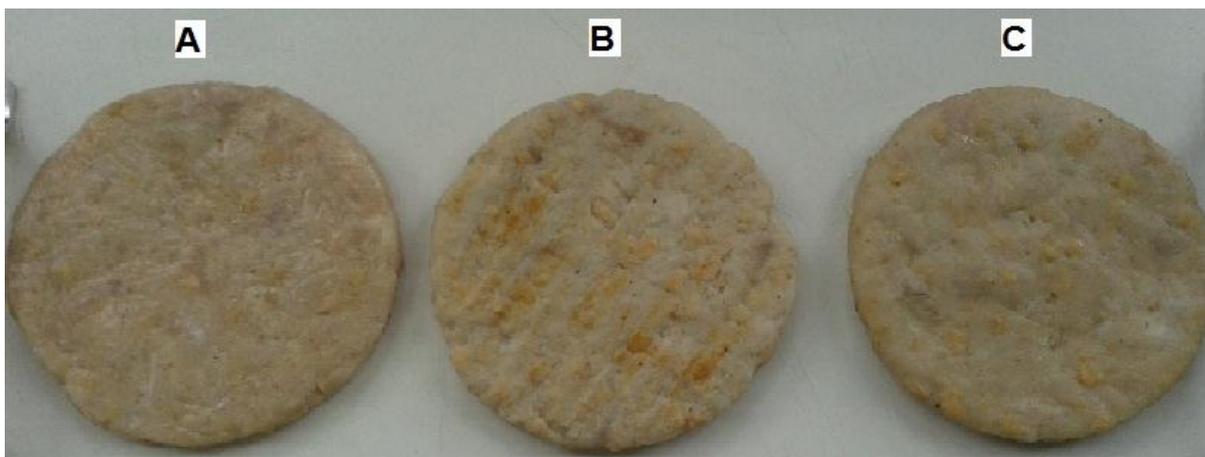


FIGURA 4.7 - Fishburguer cru (A), grelhado (B) e assado (C).

Das *et al.* (2008) relataram valores entre 7,2 N a 10,7 N para força de cisalhamento de nuggets de carne de cabra. Troy *et al.* (1999) encontraram valores de 15,3 a 27,2 N para força de cisalhamento e 0,1 a 0,3 J para trabalho de cisalhamento para hambúrgueres de carne com baixo conteúdo de gordura. Os autores concluíram que hambúrgueres com baixo teor de lipídios (~4 % de lipídios) são mais resistentes ao cisalhamento, pois possuem uma matriz proteica compacta e firme.

Os valores de força e trabalho de cisalhamento encontrados para fishburgueres assados e grelhados são menores que os encontrados na literatura para outros tipos de produtos cárneos como os citados anteriormente. Não foram encontrados estudos que avaliassem parâmetros de textura instrumental para fishburgueres. Os resultados do presente estudo indicam que os fishburgueres de tilápia possuem uma textura mais macia do que os produzidos com outras carnes, por terem alto conteúdo de umidade (68 %) e lipídios (~7%) e conseqüentemente serem menos resistentes ao cisalhamento. Os valores inferiores de parâmetros de textura encontrados para fishburguer assado pode ser conferido pela maior retenção de água nos fishburgueres assados (95,8 %) do que nos grelhados (92,5 %).

#### 4.6.2 Medidas de cor

A TABELA 4.10 apresenta as medidas de cor para os fishburgueres crus, assados e grelhados. Valores similares de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram obtidos para fishburgueres utilizando resíduos da filetagem de jundiá por Bochi *et al.* (2008). Al-Bulushi *et al.* (2005) avaliaram a cor de fishburgueres crus e obtiveram valores de  $L^*$  e  $b^*$  que variaram de 69,8 a 77,8 e 17,6 a 18,9, respectivamente, valores similares aos encontrados para os fishburgueres crus no presente estudo.

TABELA 4.10 Medidas de cor de fishburguer cru, assado e grelhado.

|                                | Cru                     | Assado                  | Grelhado                |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <i>Medidas de cor (n = 12)</i> |                         |                         |                         |
| $L^*$                          | 69,1 ± 0,3 <sup>a</sup> | 65,5 ± 0,4 <sup>b</sup> | 63,9 ± 0,4 <sup>c</sup> |
| $a^*$                          | 4,1 ± 0,1 <sup>a</sup>  | 2,6 ± 0,2 <sup>c</sup>  | 4,1 ± 0,2 <sup>a</sup>  |
| $b^*$                          | 17,5 ± 0,2 <sup>b</sup> | 21,5 ± 0,3 <sup>a</sup> | 21,6 ± 0,4 <sup>a</sup> |
| Croma                          | 18,0 ± 0,2 <sup>b</sup> | 21,7 ± 0,3 <sup>a</sup> | 22,0 ± 0,4 <sup>a</sup> |
| Ângulo hue                     | 77,0 ± 0,3 <sup>c</sup> | 83,1 ± 0,4 <sup>a</sup> | 79,3 ± 0,4 <sup>b</sup> |

Resultados são expressos como média ± desvio padrão da média. n = número de repetições. Letras diferentes na mesma linha representam resultados diferentes pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

O método de cocção empregado teve efeito significativo na cor dos fishburgueres assados e grelhados. Fishburgueres grelhados foram mais escuros (valor de  $L^*$  mais baixo), tiveram uma coloração mais vermelha (valor de  $a^*$  mais alto) do que os assados. Os fishburgueres grelhados ficaram com uma cor mais escura e avermelhada na superfície que estava em contato com as grelhas do aparelho *grill* usado no estudo. Porém, o método de cocção não afetou a intensidade da cor (croma ou índice de saturação não significativo). Os assados tiveram coloração mais próxima do eixo amarelo (valor do ângulo de *hue* mais alto) do que os grelhados.

O procedimento de cocção modificou a cor dos fishburgueres. O hambúrguer cru era mais claro (valor de  $L^*$  mais alto), teve uma cor menos amarela (menor valor de  $b^*$ ), menos intensa (croma mais baixo) e mais próxima do eixo vermelho (menor valor do ângulo *hue*) do que os fishburgueres cozidos. Os valores altos de  $L^*$  para fishburguer cru está de acordo com os resultados encontrados por Al-Bulushi *et al.* (2005) que desenvolveu fishburgueres brilhosos com  $L^*$  em torno de 70.

Mesmo com o processo de cocção, os fishburgueres ficaram com coloração brilhosa entre 63,9 a 65,5 (valor de  $L^*$ ) e não atingiram uma coloração escura que é

estabelecida em  $L^*$  de 58. (OCHIAI *et al.*, 1988). Com a cocção, a coloração dos fishburgueres assados e grelhados se aproxima do eixo amarelo (maior valor do ângulo *hue*). O processo de cocção desenvolve sabor e aroma devido à caramelização e formação de compostos coloridos a partir da reação de *Maillard* na superfície dos hambúrgueres.

#### 4.7 MODELAGEM MATEMÁTICA DO ASSAMENTO DO FISHBURGUER

A modelagem matemática do assamento do fishburguer foi realizada utilizando metodologia clássica usando derivada de ordem inteira e metodologia baseada no cálculo fracionário. A equação de balanço é dada por:

$$\rho \cdot V \cdot c_p \cdot \frac{dT_t}{dt} = -h \cdot A \cdot (T_t - T_\infty) \quad (4.1)$$

Para facilitar a resolução da equação diferencial resultante do balanço de energia, pode-se considerar o uso uma variável dependente dada por

$$\theta_t = T_t - T_\infty \quad (4.2)$$

Desta forma, a equação diferencial e a condição inicial podem ser reescritas como

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -\frac{h \cdot A}{\rho \cdot V \cdot c_p} \cdot \theta_t \quad \theta_{t=0} = T_0 - T_\infty \quad (4.3)$$

Assim, considerando Transformada de Laplace, resulta a seguinte solução analítica

$$\theta_t = [\theta_{t=0}] \cdot \exp\left(-\left(\frac{h \cdot A}{\rho \cdot V \cdot c_p}\right) \cdot t\right) \rightarrow \Phi_t = \frac{T_t - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = \exp\left(-\left(\frac{h \cdot A}{\rho \cdot V \cdot c_p}\right) \cdot t\right) \quad (4.4)$$

É importante ressaltar que o lado esquerdo da equação consiste em um número adimensional,  $\Phi$ , no qual os valores estão situados no intervalo [0,1]. Este é um importante aspecto para a estimação do coeficiente de transferência de calor por convecção,  $h$ , a partir dos dados experimentais, por evitar problemas de rigidez numérica.

Para estimação do coeficiente  $h$ , foi considerada a minimização de mínimos quadrados como função objetivo, sendo o problema de otimização focado na estimação do parâmetro  $h$ . Este problema de otimização foi resolvido de maneira não-linear, utilizando o método de Gradiente Reduzido Generalizado (EDGAR; HIMMELBLAU, 1988).

$$F = \sum_{i=1}^n \left( \Phi_i^{\text{experimental}} - \Phi_i^{\text{modelo}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \left( \Phi_i^{\text{experimental}} - \left[ \exp \left( - \left( \frac{h \cdot A}{\rho \cdot V \cdot c_p} \right) \cdot t_i \right) \right] \right)^2 \quad (4.5)$$

Como estimativa inicial foi utilizado  $h=3 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ , o critério de convergência para a rotina numérica foi de  $10^{-5}$ . Estimou-se um valor ótimo  $h=41,38 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ . Devido ao caráter não-linear do problema, diferentes condições iniciais no intervalo [1-60] foram testadas, mas todas levaram ao mesmo valor de  $h$ . O valor resultante da função objetivo foi de  $5 \cdot 10^{-3}$ . Deve-se destacar que foram considerados pontos após 1 minuto do início do experimento, haja vista a inserção de alguns distúrbios tais com abertura e o aquecimento do próprio forno. Finalmente, cabe mencionar que o modelo apresentou um coeficiente de correlação  $r$  de 0,96.

A partir do valor estimado para o coeficiente de transferência de calor, avalia-se o número adimensional de Biot em  $Bi = \frac{h \cdot L}{k} = 0,26$ .

Conforme relatado na literatura (INCROPERA; DEWITT, 2003), para valores do  $Bi > 0,1$ , os gradientes internos não podem ser desprezados, com isso a temperatura possui, também, dependência das variáveis espaciais.

Por outro lado, observa-se que  $Bi$  não é muito maior do que 0,1. Desta forma, uma abordagem alternativa foi considerada para fins de modelagem, sendo baseada no cálculo fracionário (PODLUBNY, 1998). Com este ferramental, a temperatura continua com dependência apenas na variável tempo. No entanto, possui como atrativo o efeito de memória, comum em estruturas irregulares e porosas, como é o caso da massa do fishburger. Este efeito de memória surge do fato da derivada de ordem fracionária resultar de uma integral de convolução, como por exemplo, na abordagem de CAPUTO (CAPUTO; MAINARDI, 1971), aqui considerada. A seguir, é apresentada a forma e cálculo da derivada de ordem  $\alpha$  de uma função genérica  $y(t)$ .

$$\left| \frac{d^\alpha y}{dt^\alpha} \right| = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \cdot \int_0^t \frac{d^n y}{dt^n} \cdot \frac{1}{t-\tau^{\alpha+1-n}} d\tau \quad n-1 < \alpha < n; \quad \alpha \in \mathbb{R}; \quad n \in \mathbb{N} \quad (4.6)$$

Outro aspecto a ser considerado é o apreciável poder de generalização resultante do cálculo fracionário. Desta forma, o balanço de energia escrito com a variável  $\theta$  pode ser reescrito considerando uma derivada de ordem  $\alpha \in \mathbb{R}$  nesta variável.

$$\frac{d^\alpha \theta}{dt^\alpha} = - \frac{h \cdot A}{\rho \cdot V \cdot c_p} \cdot \theta \quad \theta(t=0) = T_0 - T_\infty \quad (4.7)$$

A solução da equação pode ser obtida também por meio de transformadas de Laplace, uma vez que a equação diferencial permanece linear, apesar da derivada fracionária. Desta forma, resulta a seguinte solução:

$$\Phi(t) = \frac{T(t) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = \varepsilon_0 \left( t, - \left( \frac{h \cdot A}{\rho \cdot V \cdot c_p} \right); \alpha, \alpha \right) \quad (4.8)$$

A função  $\varepsilon_0$  é dada pela expressão a seguir

$$\varepsilon_0(m, n; \alpha, \beta) = m^{\beta-1} \cdot E_{\alpha, \beta}(m \cdot n^\alpha) \quad (4.9)$$

obtida a partir da função de Mittag-Leffler biparamétrica  $E_{\alpha, \beta}(x)$ , dada a seguir

$$E_{\alpha, \beta}(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^j}{\Gamma(\alpha \cdot j + \beta)} \quad (4.10)$$

Portanto, obtém-se a seguinte expressão após a substituição das variáveis do problema de transferência de calor

$$\Phi(t) = \frac{T(t) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{- \left( \frac{h \cdot A}{\rho \cdot V \cdot c_p} \right) \cdot t^{\alpha \cdot j + 1 - 1}}{\Gamma(\alpha \cdot j + 1)} \quad (4.11)$$

Deve-se destacar que para o caso em que  $\alpha=1$ , a equação acima restitui a solução obtida pelo modelo de ordem inteira, caracterizada pela função exponencial. Caso  $\alpha$  seja outro valor, outra estrutura funcional surge para descrever os dados

experimentais. Assim, a estimação do parâmetro  $\alpha$  permite, de forma indireta, a escolha da função que será utilizada para modelar os dados experimentais.

Considerando o modelo baseado no **cálculo fracionário**, também foi considerada a minimização de mínimos quadrados como função objetivo, sendo o problema de otimização correspondente à estimação do parâmetro de transferência de calor,  $h$ , e da ordem da derivada,  $\alpha$ . Este problema de otimização foi resolvido de maneira não-linear, sendo também utilizado o método de Gradiente Reduzido Generalizado (EDGAR; HIMMELBLAU, 1988).

Estimou-se um valor ótimo  $h=10,34 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$  e a ordem da derivada  $\alpha=0,806$ . Devido ao caráter não-linear do problema, diferentes condições iniciais no intervalo [1-60] foram testadas, mas todas levaram aos mesmos valores de  $h$  e  $\alpha$ . O valor resultante da função objetivo foi de  $4\cdot 10^{-4}$ . Deve-se destacar que também foram considerados pontos após 1 minuto do início do experimento, haja vista a inserção de alguns distúrbios tais com abertura e o aquecimento do próprio forno. Cabe mencionar que o modelo apresentou um coeficiente de correlação de 0,99.

A partir do valor estimado para o coeficiente de transferência de calor, avalia-se o número adimensional de Biot em  $Bi = \frac{h \cdot L}{k} = 0,07$ .

Conforme relatado na literatura (INCROPERA; DEWITT, 2003), para valores do  $Bi > 0,1$ , pela abordagem do cálculo fracionário, os perfis internos podem ser considerados desprezíveis. Esta mudança de comportamento ocorreu provavelmente devido ao efeito de memória introduzido pela derivada fracionária, efeito este que considera todo o histórico do aquecimento. Além disso, como  $\alpha$  é diferente de 1, não é a função exponencial que descreve a evolução da temperatura, e sim uma outra função, que é dada pela série de potência abaixo. Além disso, ressalta-se que o valor da função objetivo para o modelo fracionário é uma ordem de grandeza menor do que o valor obtido para o modelo de ordem inteira.

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{t^{0,806 \cdot j+1 -1}}{\Gamma(0,806 \cdot j+1)} \quad (4.12)$$

A TABELA 4.11 apresenta um resumo da estimação de parâmetros, destacando o melhor ajuste do modelo de ordem fracionária, considerando os menores valores da função objetivo,  $F$ , e do coeficiente de correlação,  $r$ .

TABELA 4.11 – Resumo da estimação de parâmetros.

|                               | Modelo –<br>Ordem Inteira | Modelo –<br>Ordem Fracionária |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| $h$ – [W/(m <sup>2</sup> ·K)] | 41,38                     | 10,34                         |
| $\alpha$                      | 1                         | 0,806                         |
| $Bi$ – [Biot]                 | 0,26                      | 0,07                          |
| $F$                           | $5 \cdot 10^{-3}$         | $4 \cdot 10^{-4}$             |
| $r$                           | 0,96                      | 0,99                          |

A FIGURA 4.8 apresenta o comportamento da variável  $\Phi$  em função do tempo, considerando os dois modelos. Observa-se que o modelo de ordem fracionária apresenta melhor ajuste, haja vista o fato de descrever e acompanhar muito bem os dados experimentais, quando comparado ao modelo de ordem inteira. A FIGURA 4.9, apresenta um gráfico dos valores experimentais em função das respectivas previsões do modelo. Observa-se que para o modelo fracionário, eventuais desvios podem ser considerados aleatórios. O mesmo não pode ser considerado para o modelo de ordem inteira, em cujas previsões foram observadas um claro desvio sistemático.

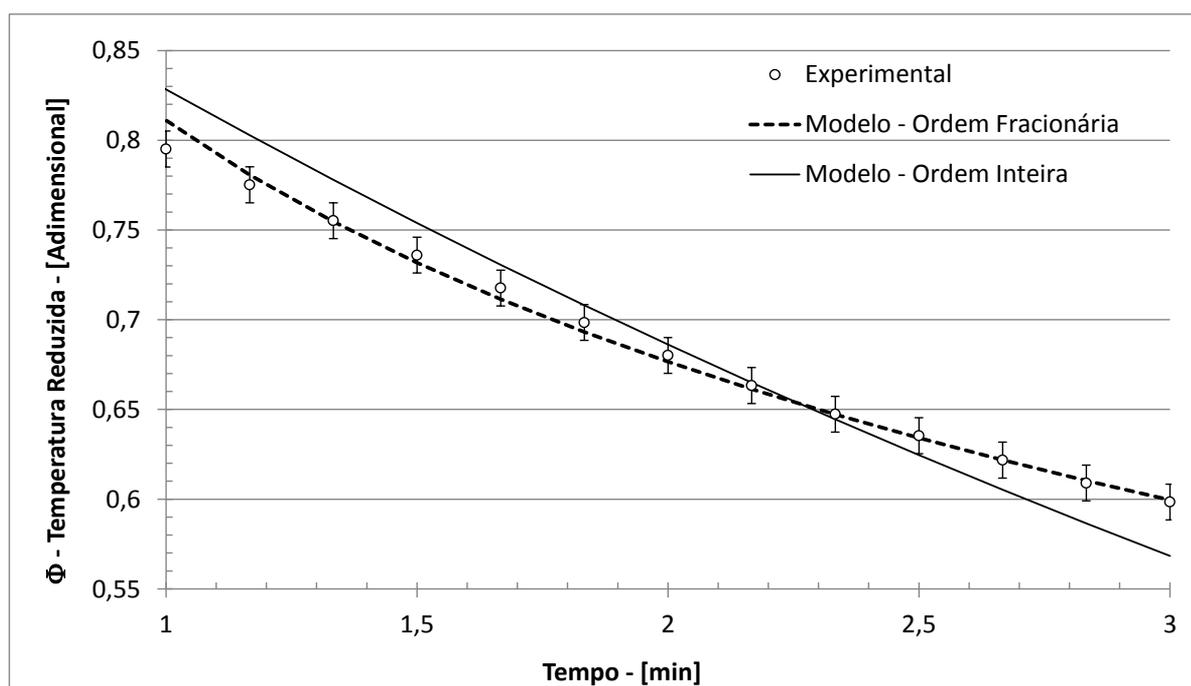


FIGURA 4.8 – Comportamento da temperatura em função do tempo

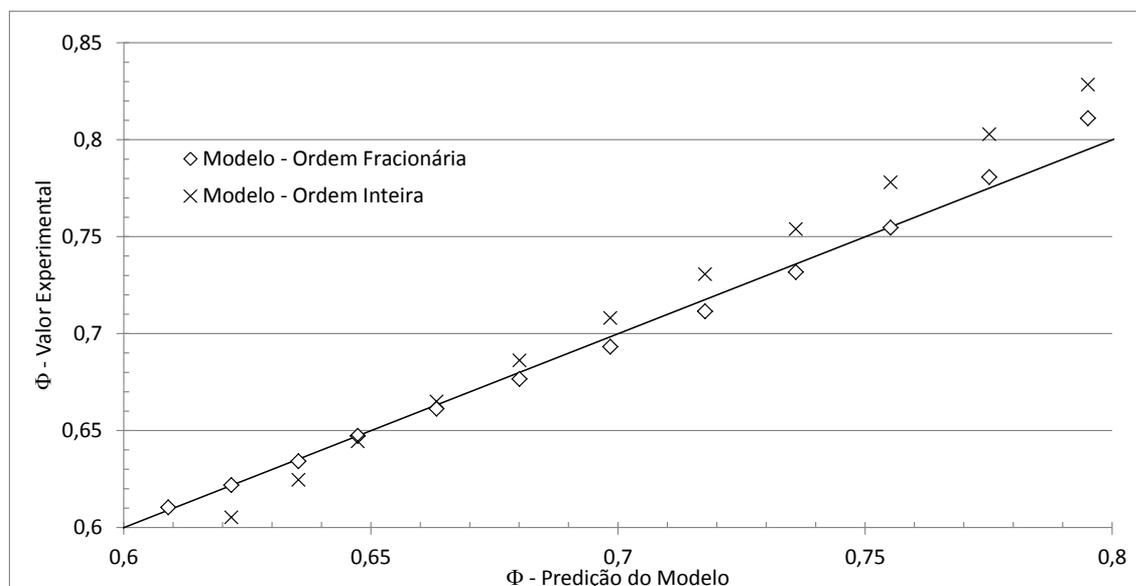


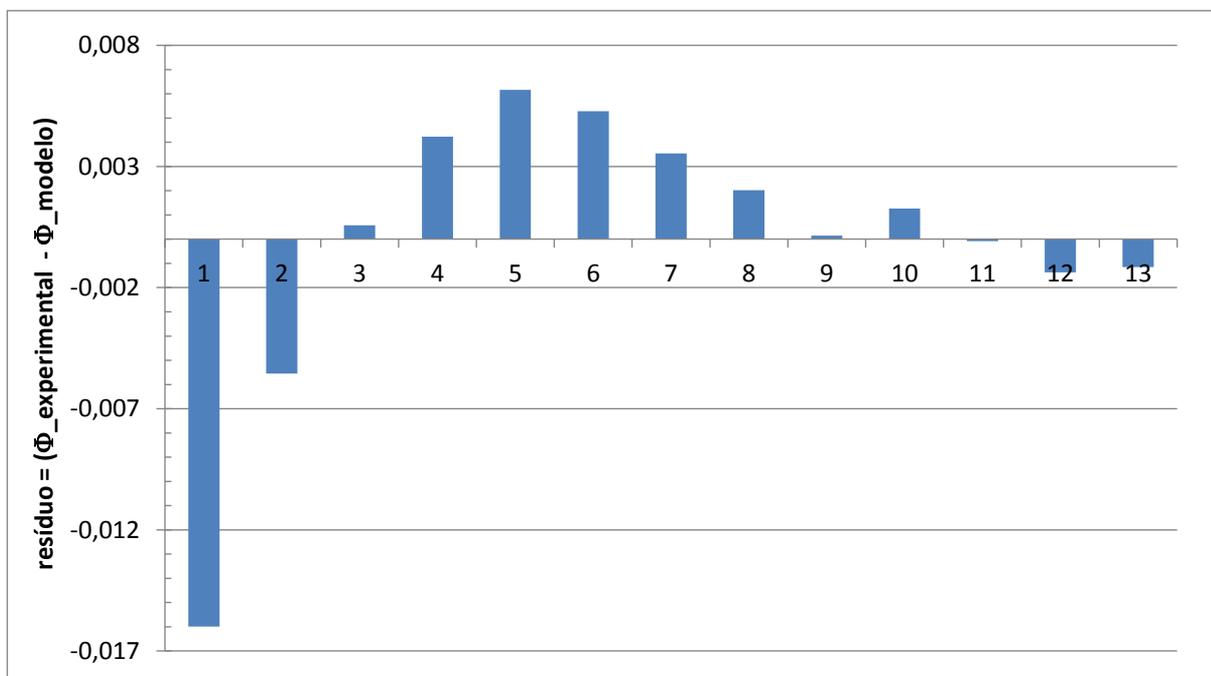
FIGURA 4.9 – Comparação entre valores experimentais e preditos pelos modelos

Outra análise importante a ser realizada é a verificação dos resíduos (diferença entre valores experimentais e preditos pelo modelo) possuírem média estatisticamente igual à zero. Isso ratifica a ausência de desvios sistemáticos, assim, qualquer diferença entre valores experimentais e preditos decorre de desvios aleatórios do ponto experimental e não de um desvio sistemático, causado pelo uso de um modelo deficiente.

Para realização desta análise, foi empregado o procedimento apresentado na TABELA 4.12 (VUOLO, 1996), a qual também apresenta os resultados obtidos, concluindo-se que os resíduos possuem média igual à zero para um nível de confiança de 95%. Finalmente, deve-se observar o comportamento dos resíduos apresentado na FIGURA 4.10, observando que os valores são ora positivos, ora negativos, não havendo um comportamento sistemático.

TABELA 4.12 Equações para teste de comparação do resíduo

| Descrição  | Equação  | Resultados                       |
|--|--|----------------------------------|
| Hipótese Inicial   | $\overline{\text{resíduos}} = 0$   | $\overline{\text{resíduos}} = 0$ |
| Média dos resíduos   | $\overline{\text{resíduos}} = \sum_{i=1}^{NE} \left( \frac{\text{resíduo}_i}{NE} \right) = \sum_{i=1}^{NE} \left( \frac{\Phi_i^{\text{Experimento}} - \Phi_i^{\text{Modelo}}}{NE} \right)$ | $-7,0738 \cdot 10^{-5}$          |
| Variância dos resíduos   | $\delta_{\text{resíduos}}^2 = \left( \frac{1}{NE - 1} \right) \cdot \sum_{i=1}^{NE} (\text{resíduo}_i - \overline{\text{resíduos}})^2$   | $3,2645 \cdot 10^{-6}$           |
| Parâmetro t  | $t_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{ \overline{\text{resíduos}} - 0 }{\sqrt{\delta_{\text{resíduos}}^2}} \cdot \sqrt{NE}$   | 0,04464                          |
| Valor crítico do parâmetro t, obtido a partir da distribuição t-Student            | $t_{\text{CRÍTICO}} = t \left( 1 - \frac{\alpha}{2}; (NE - 1) \right)$   | 2,179                            |
| A hipótese inicial é verdadeira se: $t_{\text{EXPERIMENTAL}} < t_{\text{CRÍTICO}}$ |  | $\overline{\text{resíduos}} = 0$ |

FIGURA 4.10 – Resíduos da variável  $\Phi$ 

Uma última análise a ser conduzida na validação do modelo é a comparação entre o conjunto de dados experimentais e o conjunto de dados preditos pelo modelo, sendo a comparação estatística feita em termos de média e desvio padrão. O procedimento adotado é proposto por OTTO (1999) cujos resultados são apresentados na TABELA 4.13.

a) Definir Hipótese inicial:  $\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} = \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}$

b) Cálculo do parâmetro  $F_{\text{EXPERIMENTAL}}$

$$\text{Se } \delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} > \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}} : F_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}}}{\delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}}$$

$$\text{Se } \delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} < \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}} : F_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{\delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}}{\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}}}$$

c) Cálculo de  $F_{\text{CRÍTICO}}$ :  $F_{\text{CRÍTICO}} = F_{(NE-1)(NE-1)}^{(1-\frac{\alpha}{2})}$

d) A hipótese inicial é verdadeira se:  $F_{\text{EXPERIMENTAL}} < F_{\text{CRÍTICO}}$

Após a realização do teste para a variância, deve-se conduzir o teste de hipótese das médias, conforme as etapas apresentadas a seguir. Se forem satisfeitos os dois testes, ou seja, se as hipóteses iniciais forem verdadeiras, o ajuste é considerado bom, pois os conjuntos possuem média e variância estatisticamente iguais. Caso somente um dos testes ou nenhum tenha resultado verdadeiro, o ajuste é considerado ruim. Neste caso, recomenda-se uma revisão do número de parâmetros ou até mesmo, o próprio modelo matemático proposto.

a) Definir Hipótese inicial:  $\overline{\Phi}_{\text{Experimento}} = \overline{\Phi}_{\text{Modelo}}$

b) Cálculo do parâmetro  $t_{\text{EXPERIMENTAL}} = \frac{|\overline{\Phi}_{\text{Experimento}} - \overline{\Phi}_{\text{Modelo}}|}{\sqrt{\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} + \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}}} \cdot \sqrt{NE}$

c) Cálculo do parâmetro  $t_{\text{CRÍTICO}}$

c.1) Se  $\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} = \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}$  : resulta que  $t_{\text{CRÍTICO}} = t\left(1 - \frac{\alpha}{2}; (NE - 1) \cdot 2\right)$

c.2) Se  $\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} \neq \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}$  : resulta que  $t_{\text{CRÍTICO}} = t\left(1 - \frac{\alpha}{2}; (NE - 1) \cdot \left[ \frac{[\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} + \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}]^2}{[\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}}]^2 + [\delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}]^2} \right]\right)$

d) A hipótese inicial é verdadeira se:  $t_{\text{EXPERIMENTAL}} < t_{\text{CRÍTICO}}$

TABELA 4.13 – Resultado da análise de comparação de conjuntos

| Modelo  | Fracionário  |
|---|--|
| Hipótese inicial:   | $\delta_{\Phi}^2_{\text{Experimento}} = \delta_{\Phi}^2_{\text{Modelo}}$ |
| $F_{\text{experimental}}$   | 1,073  |
| $F_{\text{crítico}}$  | 4,16   |
| <i>Conclusão: <math>F_{\text{experimental}} &lt; F_{\text{crítico}}?</math></i> | <i>Sim, portanto a hipótese inicial é verdadeira.</i>                    |
| Hipótese inicial:   | $\overline{\Phi}_{\text{Experimento}} = \overline{\Phi}_{\text{Modelo}}$ |
| $t_{\text{experimental}}$   | 0,00272  |
| $t_{\text{crítico}}$  | 2,064  |
| <i>Conclusão: <math>t_{\text{experimental}} &lt; t_{\text{crítico}}?</math></i> | <i>Sim, portanto a hipótese inicial é verdadeira.</i>                    |

Assim, a partir da TABELA 4.13, pode-se concluir que o modelo fracionário representa de forma adequada os dados experimentais de assamento do fishburger, mesmo considerando a dependência da temperatura apenas com a variável tempo.

## 5 CONCLUSÕES

O uso de termopares e do sistema de aquisição de dados se mostrou um método eficiente e simples para a determinação de curvas experimentais de congelamento de alimentos e para a determinação da temperatura inicial de congelamento ( $T_f$ ), tempo e velocidade de congelamento. A  $T_f$  do fishburguer não apresentou diferença significativa entre os dois métodos utilizados. Foi obtido  $T_f$  de  $-2,7\text{ }^\circ\text{C}$  pelo método da curva de congelamento e  $-2,8\text{ }^\circ\text{C}$  pelo método do DSC. A  $T_f$  não apresentou diferença significativa com as velocidades de congelamento entre os freezers A e B, conforme esperado, pois a  $T_f$  é uma propriedade do material.

Foi observado que o fishburguer levou mais que o dobro do tempo para congelar no refrigerador doméstico sem a função de congelamento rápido (Freezer A). Adicionalmente, o fishburguer permaneceu pelo dobro do tempo (2 h) na zona crítica entre 0 e  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  no Freezer A comparado ao Freezer A (1 h), o que pode afetar a qualidade do produto final congelado em refrigeradores sem a função de congelamento rápido devido a formação de cristais de gelo maiores. Para sugestões de trabalhos futuros, os efeitos de diferentes velocidades de congelamento sobre as mudanças de qualidade do fishburguer deverão ser analisadas.

A função de congelamento rápido está presente nos novos modelos de refrigeradores domésticos com o objetivo de simular processos industriais e assim otimizar o congelamento. Esses refrigeradores estão presentes não somente a nível doméstico, mas também em micros ou pequenas empresas processadoras de alimentos que não possuem recursos ou volume de produção para a obtenção de sistemas industriais mais complexos com a opção de congelamento rápido. Com essa função de congelamento rápido, foram verificados os tempos de congelamento mais rápidos, pois a temperatura do freezer reduziu rapidamente e permaneceu por mais tempo em temperaturas menores do que o refrigerador sem essa capacidade (Freezer A), o que gerou um gradiente de temperatura maior e conseqüentemente maiores velocidades de congelamento.

Foi concluído que o simples e comum processo de congelamento do fishburguer aumentou a perda de massa na cocção e a porcentagem de redução da espessura. Além disso, o congelamento também resultou em fishburgueres com menor maciez, ou seja, foram obtidos valores de dureza e força de cisalhamento

maiores após o armazenamento sob congelamento por 30 dias. O congelamento e o tempo de armazenamento congelado não afetaram a redução do diâmetro dos fishburgueres o que é uma característica desejável já que mudanças dimensionais são vistas negativamente pelos consumidores os quais relacionam o encolhimento do produto depois de assado com a adição de água e efeito do congelamento.

Apesar da dureza e força de cisalhamento não aumentarem durante os 180 dias de armazenamento congelado, mudanças significativas nos parâmetros gomosidade e mastigabilidade foram observadas a partir do quarto mês de armazenamento congelado. Os resultados do presente estudo apontam que o fishburger pode ser armazenado congelado por até 3 meses sem sofrer modificações significativas nos parâmetros gomosidade e mastigabilidade, o que poderia resultar em perda de aceitação do produto pelos consumidores. Para trabalhos futuros, testes sensoriais deverão ser realizados com painel treinado para conduzir correlações com os parâmetros de textura obtidos instrumentalmente.

O método de cocção não afetou a composição centesimal do fishburger, porém influenciou os parâmetros de textura e cor dos fishburgueres de tilápia. Os fishburgueres de tilápia apresentaram uma textura macia com valores de trabalho de cisalhamento e força de cisalhamento inferiores aos relatados na literatura para outros produtos cárneos tais como *nuggets* de cabra, hambúrgueres de carne e porco. O método de assamento rendeu fishburgueres mais macios e com coloração menos avermelhada e mais clara do que o grelhamento.

A modelagem matemática empregando uma metodologia avançada com o uso do cálculo fracionário se ajustou melhor aos dados experimentais de assamento comparado aos modelos de ordem inteira e rendeu bons ajustes ( $r \approx 0,99$ ).

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO (ABIA). **Indústria da alimentação – Dimensão, Desempenho no 1º semestre de 2011 e Perspectivas**, 2011.
- AL-BULUSHI, I.M.; KASAPIS, S.; AL-OUFI, H.; AL-MAMARI, S. Evaluating the quality and storage stability of fish burgers during frozen storage. **Fisheries Science**, 71: 648–654, 2005.
- AL-BULUSHI, I.M.; KASAPIS, S.; DYKES, G.A.; AL-WAILI, H.; GUIZANI, N.; AL-OUFI, H. Effect of frozen storage on the characteristics of a developed and commercial fish sausages. **Journal of Food Science and Technology**, 2011.
- ALESON-CARBONELL, L.; FERNÁNDEZ-LOPEZ, J.; PEREZ-ALVAREZ, J.A.; KURI, V. Characteristics of beef burger as influenced by various types of lemon albedo. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 6:247– 255, 2005.
- ANDERSON, B. A.; SUN, S.; ERDOGDU, F.; SINGH, R.P. Thawing and freezing of selected meat products in household refrigerators. **International Journal of Refrigeration**, 27: 63-72, 2004.
- ANDREWS, W. H.; FLOWERS, R. S.; SILLIKER J., BAILEY, J. S. *Salmonella*. In: DOWNES, F. P., ITO, K., eds. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. 4. ed. Washington: American Public Health Association, Chapter 37, p.357-380, 2011.
- ARAÚJO, B. C. **Previsão e filtragem de dados da produção de petróleo em estações coletoras**. 126 p. Monografia (Ênfase em Tecnologia em Petróleo e Gás) - Centro de Engenharia Elétrica e Informática, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007. Disponível em: <<http://www.dsc.ufcg.edu.br/~hmg/disciplinas/graduacao/rn-2013.2/monografia-BrunoCoitinho-impl2.pdf>>. Acesso em: <27/11/2013>.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of analysis of AOAC international**. 17 ed. Washington: AOAC, 2000.
- ASHRAE. Thermal properties of foods. Fundamentals Handbook. American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers, New York, 1981, *apud* RAHMAN, M.S. **Food properties handbook**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 165-168.
- BABALOLA, A.F., ADEYEMI, R.S.; OLUSOLA, A.O., SALAUDEEN, M.M., OLAJUYIGE, O.O.; AKANDE, G.R. Proximate and Mineral Composition in the Flesh of Five Commercial Fish Species in Nigeria. **Internet Journal of Food Safety**, 13:208-213, 2011.

BADII, F.; HOWELL, N. K. Changes in the texture and structure of cod and haddock fillets during frozen storage. **Food Hydrocolloids**, 16, 313–319, 2002.

BAI, Y.; RAHMAN, M.S.; PERERA, C.O.; SMITH, B.; MELTON, L.D. State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves. **Food Research International**. v. 34, p. 89-95, 2001.

BARTOLOMEU, D.A.F.S. **Desenvolvimento e avaliação de embutido defumado "tipo mortadela" elaborado com CMS de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) e fibra de trigo**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, 2011.

BERRY, B.W. Low fat level effects on sensory, shear, cooking, and chemical properties of ground beef patties. **Journal of Food Science**, v.57, n.3, p. 537-540, 1992.

BESBES, S.; ATTIA, H.; DEROANNE, C.; MAKNI, S.; BLECKER, C. Partial replacement of meat by pea fiber and wheat fiber: Effect on the chemical composition, cooking characteristics and sensory properties of beef burgers. **Journal of Food Quality**, 31:480-489, 2008.

BILIADERIS, C.G. Differential scanning calorimetry in food research – A review. **Food Chemistry**, p. 239-265, 1983.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, Ottawa, v.37, p.911-917, 1959.

BOCHI, V.C.; WEBER, J.; RIBEIRO, C.P.; VICTÓRIO, A.M.; EMANUELLI, T. Fishburgers with silver catfish (*Rhamdia quelen*) filleting residue. **Bioresource Technology**, 99, 8844–8849, 2008.

BOONSUPTHIP, W.; HELDMAN, D.R. Prediction of Frozen Food Properties during Freezing Using Product Composition. **Journal of Food Science**, 72(5):E254-E263, 2007.

BOURNE, M. C. Texture profile analysis. **Food Technology**, 32, 62-65, 1978.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Decreto Nº 30691, de 29 de março de 1952** – Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA). Brasília, D.F., 23 de março de 1952.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Instrução Normativa nº 20 de 31 de julho de 2000** – Anexo IV Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Hambúrguer. Brasília, D.F., 31 de julho de 2000.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC nº 12, de 2 de janeiro de 2001**. Aprova o “Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos”. Brasília, D.F., 10 de janeiro de 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Experiências estaduais e municipais de regulamentação da comercialização de alimentos em escolas no Brasil : identificação e sistematização do processo de construção e dispositivos legais adotados.** Brasília, D.F., 2007.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. **Boletim da pesca e aquicultura 2011.** Brasília, D.F., 2011. Disponível em: <[www.mpa.gov.br/](http://www.mpa.gov.br/)>. Acessado em 22 de julho de 2013.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. **Boletim estatístico da pesca e aquicultura: Brasil 2010.** Brasília, D.F., fevereiro de 2012. 128 p. Disponível em: <[www.mpa.gov.br/](http://www.mpa.gov.br/)>. Acessado em 22 de julho de 2013.

BRASIL. Ministério da Educação. Nota Técnica nº 004/2013 – Coordenação Geral do Programa de Alimentação Escolar – CGPAE/ Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação – FNDE / Diretoria de Ações Educacionais – DIRAE. **Inclusão de pescado na alimentação escolar.** Brasília, D.F., 11 julho de 2013. Disponível em: <[www.mec.gov.br/](http://www.mec.gov.br/)>. Acessado em 22 de julho de 2013.

BRASIL. Ministério da Pesca e Aquicultura. **Balanço 2013.** Brasília, D.F., 2013. Disponível em: <[www.mpa.gov.br/](http://www.mpa.gov.br/)>. Acessado em 27 de maio de 2014.

CAKLI, S.; TASKAYA, L.; KISLA, D.; CELIK, U.; ATAMAN, C.A.; CADUN, A.; KILINC, B.; MALEKI, R.H. Production and quality of fish fingers from different fish species. **European Food Research Technology**, 220:526–530, 2005.

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.

CAPUTO, M.; MAINARDI, F. A new dissipation model based on memory mechanism. **Pure and Applied Geophysics**, 91(8), 134-147, 1971.

CERQUEIRA, E.O.; POPPI, R.J.; KUBOTA, L.T. Utilização de Filtro de Transformada de Fourier para a Minimização de Ruídos em Sinais Analíticos. **Química Nova**, 23:5, 690-698, 2000.

CHARM, S.E.; MOODY, P. 1966. Bound water in haddock muscle. *ASHRAE Journal*, 8:39–42, 1966. In: RAHMAN, M.S. **Food properties handbook**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 165-168.

CHEN, H.; SINGH, R.P.; REID, D.S. Quality changes in hamburger meat during frozen storage. **International Journal of Refrigeration**, 12:88-94, 1989.

CHEN, Y-L.; PAN, B.S. Freezing tilapia by airblast and liquid nitrogen – freezing point and freezing rate. **International Journal of Food Science & Technology**, 30:167–173, 1995.

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.

CRISTOFEL, C. J.; KONOPKA, D.; BAINY, E. M.; BERTAN, L. C. Características dos pescados comercializados em Laranjeiras do Sul-PR e Métodos de armazenamento. In: 3º SEPE e 3ª JORNADA DE INICIAÇÃO CINÉTICA, 3., 2013, Laranjeiras do Sul/PR; **Anais do SEPE - Seminário de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFFS**. Chapecó: UFFS, 2013. Disponível em: <<https://periodicos.uffs.edu.br/>>. Acesso em: 27/11/2013.

DALLABONA, B.R. **Desenvolvimento e estabilidade de linguiça elaborada a partir de resíduos de filetagem de tilápia do Nilo**. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal), Pontifícia Universidade Católica do Paraná. São José dos Pinhais, 2011.

DAMADORAN, S. Amino Acids, Peptides, and Proteins. In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. 3ª ed. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 356-365.

DAS, A.K.; ANJANEYULU, A.S.; GADEKAR, Y.P.; SINGH, R.P.; PRAGATI; H. Effect of full-fat soy paste and textured soy granules on quality and shelf-life of goat meat nuggets in frozen storage. **Meat Science**, 80(3):607-14, 2008.

DENG, W. Short Memory Principle and a Predictor-Corrector Approach for Fractional Differential Equations. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, 206: 174-188, 2006.

DICKERSON, R.W. Thermal properties of foods. The Freezing Preservation of Food, Tressler, D.K.; Van Arsdell, W.B.; Copley, M.R. (eds.). Westport : AVI Publishing, p. 26-41, 1969, *apud* RAHMAN, M.S. **Food properties handbook**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 165-168.

DIVENKA, V.; MALHERBI, N. M.; GRANDO, R. C.; BORBA, M. R. de; PASSOS, C. T. dos; FRANSCISCO, H. R.; BERTAN, L. C. Perfil do consumidor de pescado na cidade de Laranjeiras do Sul/PR. In: 3º SEPE e 3ª JORNADA DE INICIAÇÃO CINÉTICA, 3., 2013, Laranjeiras do Sul/PR; **Anais do SEPE - Seminário de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFFS**. Chapecó: UFFS, 2013. Disponível em: <<https://periodicos.uffs.edu.br/>>. Acesso em: 27/11/2013.

DREELING, N.; ALLEN, P.; BUTLER, F. Effect of Cooking Method on Sensory and Instrumental Texture Attributes of Low-fat Beefburgers. **LWT - Food Science and Technology**, 33, p. 234-238, 2000.

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M. **Optimization of Chemical Processes**. 1st ed. McGraw-Hill: New York, 1988.

FAO GLOBEFISH. Tilapia - October 2013. Disponível em: <<http://www.globefish.org/tilapia-october-2013.html/>>. Acesso em: 27/05/2014.

FAO GLOBEFISH. Tilapia - January 2014. [www.globefish.org/tilapia-january-2014.html/](http://www.globefish.org/tilapia-january-2014.html/). Acesso em: 27/05/2014.

FELLOWS, P.J. Chilling. In:\_\_\_\_\_. **Food Processing Technology: Principles and Practices**. 2ª. ed. London: Woodhead Publishing Ltd., p. 396-400, 2000a.

FELLOWS, P.J. Freezing. In:\_\_\_\_\_. **Food Processing Technology: Principles and Practices**. 2ª. ed. London: Woodhead Publishing Ltd., p. 418-439, 2000b.

FELLOWS, P.J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. 2ª ed. Porto Alegre : Artmed, 2006. 602 p.

FERRAZ, F. **Apostila de Refrigeração do Curso de Eletromecânica do CEFET-BA**, 2008. Disponível em: <[fabioferrazdr.files.wordpress.com](http://fabioferrazdr.files.wordpress.com)>. Acesso em: 21/03/2014.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; JIMÉNEZ, S.; SAYAS-BARBERÁ, E.; SENDA, E.; PÉREZ-ALVAREZ, J.A. Quality characteristics of ostrich (*Struthio camelus*) burgers. **Meat Science**, 73, 295-303, 2006.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (FIESP). **Estudo Setorial da Produção de Pescado**, 2009. Disponível em: <[www.abtilapia.com.br/reportagem/FIESPPescadoApresentacao.ppt](http://www.abtilapia.com.br/reportagem/FIESPPescadoApresentacao.ppt)>. Acesso em: 22/07/2013.

FILHO, D.U.C. **Avaliação da qualidade de fishburger de tilápia (*Oreochromis sp*) em diferentes concentrações de farinha de trigo**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal, 2009.

FOGAÇA, F.H. dos S., SANT'ANA, L.S. Tocopherol in the lipid stability of tilápia (*Oreochromis niloticus*) hamburgers. **Food Chemistry**, 105, 1214–1218, 2007.

GANHÃO, R.; MORCUENDE, D.; ESTÉVEZ, M. Protein oxidation in emulsified cooked burger patties with added fruit extracts: Influence on colour and texture deterioration during chill storage. **Meat Science**, 85(3):402-409, 2010.

GARCÍA-ARIAS, M.T., ALVAREZ-PONTES, E., GARCIA-LINARES, M.C., GÁRCIA-FERNÁNDEZ, M.C., SÁNCHEZ-MUNIZ, F.J. Cooking–freezing–reheating (CFR) of sardine (*Sardina pilchardus*) fillets. Effect of different cooking and reheating procedures on the proximate and fatty acid compositions. **Food Chemistry**, 83, 349–356, 2003.

GAVA, A.J.; SILVA, C.A.B.; FRIAS, J.R.G. Conservação de alimentos pelo uso do frio. In:\_\_\_\_\_. **Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações**. São Paulo: Nobel, 2008. p. 342-363.

GEROMEL, E.J.; FORSTER, R.J. **Princípios fundamentais em tecnologia de pescado**. Série Tecnologia Agroindustrial. Secretaria da Indústria, Comércio,

Ciência e Tecnologia do Governo do Estado de São Paulo. São Paulo: FTPT, 1982. p. 33-54.

GOFF, H.; CALDWELL, K.B.; STANLEY, D.W.; MAURICE, T.P. The influence of polysaccharides on the glass transition in frozen sucrose solutions and ice cream. **Journal of Dairy Science**, v. 76(5), p. 1268–1277, 1993.

GOMES, E. M. **Desenvolvimento de Isoterma de Sorção de Metal Pesado Baseada no Cálculo Fracionário**. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2012.

GONÇALVES, A. A. **Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação**. São Paulo: Editora Atheneu, 2011. 608 p.

GUIÑÓN, J.L.; ORTEGA, E.; GARCÍA-ANTÓN, J.; PÉREZ-HERRANZ, V. Moving Average and Savitzki-Golay Smoothing Filters Using MathCAD. International Conference on Engineering Education, 2007.

GUIZANI, N.; AL-SAIDI, G. S.; RAHMAN, M. S.; BORNAZ, S.; AL-ALAWI, A. A. State diagram of dates: glass transition, freezing curve and maximal-freeze-concentration condition. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p. 92-97, 2010.

GUJRAL, H.S.; KAUR, A.; SINGH, N.; SODHI, N.S. Effect of liquid whole egg, fat and textured soy protein on the textural and cooking properties of raw and baked patties from goat meat. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 377-385, 2002.

HAMDAMI, N.; MONTEAU, J.Y.; LE BAIL, A. Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. Part 1. Thermophysical properties and water activity. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 373–383, 2004.

HASSABALLA, A. Z.; MOHAMED, G. F.; IBRAHIM, H. M.; ABDELMAGEED, M. A. Frozen cooked catfish burger: Effect of different cooking methods and storage on its quality. **Global Veterinaria**, 3, 216–219, 2009.

HELDMAN, D.R.; LUND, D.B. Food Freezing. In: HELDMAN, D.R. **Handbook of Food Engineering**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 427-469.

HILFER, R. **Applications of Fractional Calculus in Physics**. 1ª ed. World Scientific, Singapore, 2000.

HUNTERLAB. CIE L\*a\*b\* color scale. **Applications Note**, v.8, n.7, p.1-4, 1996.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Food Preservation by Cooling. In:\_\_\_\_\_. **Unit Operations in Food Engineering**. 1ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. p. 535-549.

INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 5ª Ed. LTC Editora: Rio de Janeiro, 2003.

INTERNATIONAL COMMISSION ON MICROBIOLOGICAL SPECIFICATIONS FOR FOODS (ICMSF). **Microorganisms in Foods 2: Sampling for Microbiological Analysis: Principles and Specific Applications**. 2nd ed. Toronto: University of Toronto Press, 1986. Disponível online em: <<http://www.icmsf.org/pdf/icmsf2.pdf>>. Acesso em: 27/02/2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4ª ed., 1ª Ed. Digital, São Paulo: 2008.

ISFER, L. A. D. **Aplicação de Técnicas de Identificação e Controle Fracionários à Indústria Petroquímica**. Dissertação de Mestrado Engenharia Química, UFPR, 2009.

JAMES, C.; LEJAY, I.; TORTOSA, N.; AIZPURUA, X.; JAMES, S.J. The effect of salt concentration on the freezing point of meat simulants. **International Journal of Refrigeration**, v. 28, p. 933-939, 2005.

JIE, W.; LITE, L.; YANG, D. The correlation between freezing point and soluble solids of fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 481–484, 2003.

JOHNSTON, M.R.; LIN, R.C.F.D.A. Views on the importance of Aw in good manufacturing practice. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. **Water activity: Theory and Applications to Food**. New York: Marcel Dekker Inc., 1987.

JOHNSTON, W.A.; NICHOLSON, F.J.; ROGER, A.; STROUD, G.D. Freezing and refrigerated storage in fisheries. FAO: Rome, **FAO Fisheries Technical Paper n. 340**, 109 p., 1994. Disponível online em: <<http://www.fao.org/docrep/003/v3630e/v3630e00.htm>>. Acesso em: 13/04/2014.

KHALIL, A. H. Quality characteristics of low-fat beef patties formulated with modified corn starch and water. **Food Chemistry**, 68, 61-68, 2000.

KORNACKI, J.L.; JOHNSON, J.L. Enterobacteriaceae, Coliforms and *Escherichia coli* as quality and safety indicators. In: APHA. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. 4<sup>th</sup> ed. Washington, 2001. Chapter 8, p. 69-82.

KOSE, S.; BALABAN, M.O.; BORAN, M.; BORAN, G. The effect of mincing method on the quality of refrigerated whiting burgers. **International Journal of Food Science and Technology**, 44, 1649–1660, 2009.

LANCETTE, G.A.; BENNETT, R.W. *Staphylococcus aureus* and staphylococcal enterotoxins. In: APHA. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. 4<sup>th</sup> ed. Washington, 2001. Chapter 39, p. 387-403.

LIND, I. The measurement and prediction of thermal properties of food during freezing and thawing—a review with particular reference to meat and dough. **Journal of Food Engineering**, v. 13, p. 285–319, 1991.

LÓPEZ-LÓPEZ, I.; COFRADES, S.; YAKAN, A.; SOLAS, M.T.; JIMÉNEZ-COLMENERO, F. Frozen storage characteristics of low-salt and low-fat beef patties as affected by Wakame addition and replacing pork backfat with olive oil-in-water emulsion. **Food Research International**, 43:1244-1254, 2010.

LÓPEZ-VARGAS, J.H.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J.A.; VIUDA-MARTOS, M. Quality characteristics of pork burger added with albedo-fiber powder obtained from yellow passion fruit (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) co-products. **Meat Science**, 97:270-276, 2014.

MACARI, S. M. **Desenvolvimento de formulação de embutido cozido à base de tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*)**. 122p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2007.

MACHADO, J. A. T. A probabilistic interpretation of the fractional-order differentiation. **Fractional Calculus & Applied Analysis**, 6, 73-80, 2003.

MAHMOUDZADEH, M.; MOTALLEBI, A.; HOSSEINI, H.; KHAKSAR, R.; AHMADI, H.; JENAB, E.; SHAHRAZ, F.; KAMRAN, M. Quality changes of fish burgers prepared from deep flounder (*Pseudorhombus elevatus* Ogilby, 1912) with and without coating during frozen storage (-18°C). **International Journal of Food Science and Technology**, 45, 374–379, 2010.

MANNAPPERUMA, J.D.; SINGH, R.P. A computer-aided method for the prediction of properties and freezing/thawing times of foods. **Journal of Food Engineering**, 9: 275-304, 1989.

MARENGONI, N. G.; POZZA, M. S. S.; BRAGA, G. C.; LAZZERI, D. B.; CASTILHA, L. D.; BUENO, G. W.; PASQUETTI, T. J.; POLESE, C. Caracterização microbiológica, sensorial e centesimal de fishburgers de carne de tilápia mecanicamente separada. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 10, n. 1, p. 168-176, 2009.

MARINI, G. A. **Análise do congelamento e descongelamento de salsicha, mortadela e CMS de frango em processo industrial**. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Integrada do Alto Uruguai e Missões, Erechim, 2008.

MARINI, G. A.; BAINY, E. M.; LENZI, M. K.; CORAZZA, M. L. Freezing and thawing of processed meat in an industrial freezing tunnel. **Acta Scientiarum. Technology**, v.36, n. 2, p. 361-368, 2014.

MATUDA, T.G.; PESSÔA-FILHO, P.A.; TADINI, C.C. Enthalpy and heat capacity of bread dough at freezing and refrigeration temperatures. In: 2006 CIGR Section VI International Symposium on Future of Food Engineering, 6., 2006, Warsaw, Polônia; **Anais do VI International Symposium on Future of Food Engineering**, 2006.

Disponível em: <[www.sites.poli.usp.br/pqi/lea/docs/cigr2006d.pdf](http://www.sites.poli.usp.br/pqi/lea/docs/cigr2006d.pdf)>. Acesso em 27/07/2011.

MATUDA, T.G.; PESSÔA-FILHO, P.A.; TADINI, C.C. Experimental data and modeling of the thermodynamic properties of Bread dough at refrigeration and freezing temperatures. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 126-132, 2011.

MENEGASSI, M. Aspectos Nutricionais do Pescado. IN: GONÇALVES, A. A. **Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação**. São Paulo: Editora Atheneu, 2011. p. 43-60.

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

MURAKAMI, E.G.; OKOS, M.R. Measurement and prediction of thermal properties of foods. 1989. In: RAHMAN, M.S. **Food properties handbook**. 2ª ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 165-168.

MURAKAMI, E. G.; OKOS, M. R. Calculation of initial freezing point, effective molecular weight and unfreezable water of food materials from composition and thermal conductivity data. **Journal of Food Process Engineering**, v. 19, p. 301-320, 1996.

MURTHY, L.N.; PANDA, S.K.; SHAMASUNDAR, B.A. Physico-chemical and functional properties of proteins of tilapia (*Oreochromis mossambicus*). **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 83-107, 2011.

NG, W.-K.; BAHURMIZ, O.M. The impact of dietary oil source and frozen storage on the physical, chemical and sensorial quality of fillets from market-size red hybrid tilapia, *Oreochromis* sp. **Food Chemistry**, 113: 1041–1048, 2009.

NINAN, G.; BINDU, J.; JOSEPH, J. Frozen storage studies of value-added mince-based products from tilapia (*Oreochromis Mossambicus* Peters, 1852). **Journal of Food Processing and Preservation**, 34:255–271, 2010.

NURNADIA, A. A.; AZRINA, A.; AMIN, I. Proximate composition and energetic value of selected marine fish and shellfish from the West coast of Peninsular Malaysia. **International Food Research Journal**, 18: 137-148, 2011.

OCHIAI, Y.; CHOW, C.; WATABE, S.; HASHIMOTO, K.. Evaluation of tuna meat discoloration by Hunter Color Difference Scale. **Nippon Suisan Gakkaish**, 54: 649–653, 1988.

OLDHAM, K.B.; SPANIER, J. **The Fractional Calculus**. 1ª ed. New York: Dover Publications, 2006.

ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO (OECD) E ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA (FAO) (OECD/FAO). **OECD-FAO Agricultural Outlook 2011-2020**.

Chapter 8: Fish, 2011. Disponível em:

<<http://www.oecd.org/dataoecd/2/35/48184313.pdf>>. Acesso em: 21/11/2013.

OETTERER, M. **Tecnologia do Pescado**. Notas de aula. Universidade Estadual de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, 12 p. Disponível em:

<[www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Tecnologia%20do%20Pescado.pdf](http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Tecnologia%20do%20Pescado.pdf)>.

Acesso em: 21/11/2013.

OETTERER, M. Proteínas do pescado – Processamento com intervenção na fração proteica. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F.

**Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, SP: Manole. 2006. p. 99-134.

OLIVEIRA FILHO, P.R.C. **Elaboração de embutido cozido tipo salsicha com carne mecanicamente separada de resíduos de filetagem de tilápia do Nilo**.

115p. Tese (Doutorado em Aquicultura), Faculdade de Aquicultura, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Jaboticabal, 2009.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRIGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.;

MINGUILLÓN, G. D. G. F. *et al.* **Tecnologia de alimentos – Componentes dos alimentos e processos**, Porto Alegre: Artmed, v. 1 , 2005a, 294p.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRIGUEZ, M. I. C.; ALVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.;

MINGUILLÓN, G. D. G. F. *et al.* **Tecnologia de alimentos – Alimentos de origem animal**, Porto Alegre: Artmed, v. 2 , 2005b, 279p.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). Protein and aminoacid requirements in human nutrition. **Report of a joint WHO/FAO/UNU Expert Consultation**, United Nations University. Technical Report Series, 935. WHO; 2007.

OTTO, M. **Chemometrics**. 1st ed. Wiley-VHC: Berlin, 1999.

OZOGUAL, Y.; UÇAR, Y. The Effects of Natural Extracts on the Quality Changes of Frozen Chub Mackerel (*Scomber japonicus*) Burgers. **Food Bioprocess Technology**, 6:1550–1560, 2013.

PEDROSA, L.; COELHO, C. J. Filtro de Savitski Golay. In: II Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão da UniEVANGÉLICA, 2., 2011, Anápolis-GO. **Anais do IX Seminário de PBIC**. Anápolis: UniEVANGÉLICA, 2011. Disponível em: <

<http://revistas.unievangelica.edu.br/index.php/pensareagir/article/download/153/173>> . Acesso em 27/11/2013.

PÉREZ, A.C.A. de. Recursos Pesqueiros: Pesca e Aquicultura. **Revista Higiene Alimentar**. Edição temática nº3. v. 27, 2013.

PHAM, Q.T. Calculation of bound water in frozen food. **Journal of Food Science**, 52(1): 210-212, 1987.

PHAM, Q.T.; WEE, H.K.; KEMP, R. M.; LINDSAY, D.T. Determination of the enthalpy of foods by an adiabatic calorimeter. **Journal of Food Engineering**, v. 21(2), p. 137-156, 1994.

PHAM, Q.T. Prediction of calorimetric properties and freezing time of foods from composition data. **Journal of Food Engineering**, v. 30, p. 95–107, 1996.

PHIL CRUSE. **Introduction to Colour Spaces - CIE Lab & LCH**, 1997. Disponível em <[http://www.colourphil.co.uk/lab\\_lch\\_colour\\_space.html](http://www.colourphil.co.uk/lab_lch_colour_space.html)>. Acesso em 30 de maio de 2014.

PODLUBNY, I. **Fractional Differential Equations**. 1<sup>a</sup> ed. San Diego: Academic Press, 1998.

RAHMAN, M.S. The accuracy of prediction of the freezing point of meat from general models. **Journal of Food Engineering**, v. 21, p. 127-136, 1994.

RAHMAN, M.S.; DRISCOLL, R.H. Freezing points of selected seafoods (invertebrates). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 29, p. 51–61, 1994.

RAHMAN, M.S.; GUIZANI, N.; AL-KHASEIBI, M.; AL-HINAI, S.A.; AL-MASKRI, S.S.; AL-HAMHAMI, K. Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing. **Food Hydrocolloids**, v.16, p. 653-659, 2002.

RAHMAN, M.S.; KASAPIS, S.; GUIZANI, N.; SAUD AL-AMRI, O. State diagram of tuna meat: freezing curve and glass transition. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 321–326, 2003.

RAHMAN, M. S. State diagram of date flesh using differential scanning calorimetry (DSC). **International Journal of Food Properties**, v. 7(3), p. 407–428, 2004.

RAHMAN, M.S. State diagram of foods: its potential use in food processing and product stability. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 129–141, 2006.

RAHMAN, M.S.; AL-WAILI, H.; GUIZANI, N.; KASAPIS, S. Instrumental-sensory evaluation of texture for fish sausage and its storage stability. **Fisheries Science**, 73:1166-1176, 2007.

RAHMAN, M.S.; MACHADO-VELASCO, K.M.; SOSA-MORALES, M.E., VELEZ-RUIZ, J.F. Freezing Point: Measurement, Data and Prediction. In: RAHMAN, M.S. **Food properties handbook**. 2<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 154-192.

RAHMAN, M.S.; AL-SAIDI, G.L.; GUIZANI, N.; ABDULLAH, A. Development of state diagram of bovine gelatin by measuring thermal characteristics using differential scanning calorimetry (DSC) and cooling curve method. **Thermochimica Acta**, v. 509, p. 111-119, 2010.

RAMALHOSA, M.J.; PAÍGA, P.; MORAIS, S.; ALVES, M.R.; DELERUE-MATOS, C.; OLIVEIRA, M.B.P.P. Lipid content of frozen fish: Comparison of different extraction

methods and variability during freezing storage. **Food Chemistry**, 131, 328–336, 2012.

RAMESH, M.N. Cooking and frying of foods. In: RAHMAN, M.S. **Handbook of food preservation**. 2<sup>a</sup> ed. Boca Raton : CRC Press, 2007. p. 625-629.

RAMÍREZ, J.; URESTI, R.; TÉLLEZ, S.; VÁSQUEZ, M. Using Salt and Microbial Transglutaminase as Binding Agents in Restructured Fish Products Resembling Hams. **Journal of Food Science**, 67, 1778-1784, 2002.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Química básica dos lipídios. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M.H.F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, SP: Manole. 2006. p. 214-218.

REZAEI, N.; HEDAYATIFARD, M. Evaluation of qualitative changes of fish fingers made from big head carp (*Aristichthys nobilis*) during frozen storage. **International Journal of AgriScience**, 3(10): 796-806, 2013.

RIBERO, G. G.; RUBIOLO, A.C.; ZORRILA, S. E. Initial freezing point of mozzarella cheese. **Journal of Food Engineering**, v.81, p. 157-161, 2007.

RODRÍGUEZ-CARPENA, J.G.; MORCUENDE, D.; ESTÉVEZ, M. Partial replacement of pork back-fat by vegetable oils in burger patties: effect on oxidative stability and texture and color changes during cooking and chilled storage. **Journal of Food Science**, 76(7):C1025-31, 2011.

SABLANI, S.S.; RAHMAN, M.S.; AL-BUSAIDI, S.; GUIZANI, N.; AL-HABSI, N.; AL-BELUSHI, R.; SOUSSI, B. Thermal transitions of king fish whole muscle, fat and fat-free. **Thermochimica Acta**, 462:56-63, 2007.

SAHOO, J.; ANJANEYULU, A.S.R. Quality improvement of frozen buffalo meat nuggets by natural antioxidants and vacuum packaging. **Buffalo Bulletin**, 15 (4), 73-79, 93, 1996.

SÁNCHEZ-ZAPATA, E.; MUÑOZ, C.M.; FUENTES, E.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; SENDRA, E.; SAYAS, E.; NAVARRO, C.; PÉREZ-ALVAREZ, J.A. Effect of tiger nut fibre on quality characteristics of pork burger. **Meat Science**, 85:70-76, 2010.

SAVITZKY, A., GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, 36:1627-1639, 1964.

SILVA, J. A. Tópicos da Tecnologia de Alimentos. In:\_\_\_\_\_. **Conservação de alimentos pelo frio**. São Paulo: Varela, p. 153-159, 2000.

SINGH, R.P.; HELDMAN, D.R. Food Freezing. In:\_\_\_\_\_. **Introduction to Food Engineering**, 3<sup>a</sup> ed. New York: Academic Press, p. 341-371, 2001.

SINGH, R.P.; HELDMAN, D.R. Food Freezing. In:\_\_\_\_\_. **Introduction to Food Engineering**, 4<sup>a</sup> ed. San Diego: Academic Press, p. 501-541, 2008.

TASKAYA L., CAKLI S., KISLA D., KILINC B. Quality changes of fish burger from rainbow trout during refrigerated storage. E.U. **Journal of Fisheries & Aquatic Sciences**, 20(1-2):147–154, 2003.

THOMPSON, J.; MANORE, M.; SHEESHKA, J. **Nutrition: A functional approach**. Canadian ed. Toronto : Pearson Education Canada, 2007.

TOKUR, B.; POLAT, A.; BEKLEVIK, G.; OZKUTUK, S. Changes in the quality of fishburger produced from Tilapia (*Oreochromis niloticus*) during frozen storage (-18°C). **European Food Research Technology**, 218:420–423, 2004.

TOKUR, B., OZKUTUK, S., ATICI, E., OZKUTUK, G., OZYURT, C.E. Chemical and sensory quality changes of fish fingers, made from mirror carp (*Cyprinus carpio* L., 1758), during frozen storage (-18 °C). **Food Chemistry**, 99 (2), 335-341, 2006.

TORNBERG, E.; OLSSON, A.; PERSSON, K. A comparison in fat holding between hamburgers and emulsion sausages. **Proceedings International Congress on Meat Science Technology**, 35, 753-757, 1989.

TROY, D.J.; DESMOND, E.M.; BUCKLEY, D.J. Eating quality of low-fat beef burgers containing fat-replacing functional blends. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 79:507-516, 1999.

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**, v. 66, p. 469-475, 2005.

VANITHA, M.; DHANAPAL, K.; SRAVANI, K.; REDDY, G.V.S. Quality evaluation of value added mince based products from catla (*Catla Catla*) during frozen storage. **International Journal of Science, Environment and Technology**, 2(3): 487 – 501, 2013a.

VANITHA, M.; DHANAPAL, K.; REDDY, G.V.S. Quality changes in fish burger from *Catla* (*Catla Catla*) during refrigerated storage. **Journal of Food Science and Technology**, 2013b.

VUOLO, J.H. **Fundamentos da teoria de erros**. 2<sup>a</sup>. ed., rev. e ampl. São Paulo: E. Blucher, 1996.

WANG, D.Q.; KOLBE, E. **Thermal properties of Surimi Analysed using DSC**. *Journal of Food Science*, 56(2): 302-308, 1991.

WEBER, J.; BOCHI, V.C.; RIBEIRO, C.P.; VICTORIO, A.M.; EMANUELLI, T. Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets. **Food Chemistry**, 106, 140–146, 2008.

YOUSSEF, M.K.; BARBUT, S. Fat reduction in comminuted meat products-effects of beef fat, regular and pre-emulsified canola oil. **Meat Science**, 87:356–60, 2011.