

SUBMETIDO 09/09/2021

APROVADO 20/10/2021

PUBLICADO ON-LINE 02/11/2021

PUBLICADO 10/07/2023

EDITORA ASSOCIADA
Dalany Menezes Oliveira

DOI: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2021id6352>

ARTIGO ORIGINAL

Aplicação do processo de secagem por liofilização em raia (*Gymnura altavela*)

 Janaína de Paula da Costa ^[1]

 João Hamilton Pinheiro de Souza ^[2]

 Luís Gomes de Moura Neto ^{[3]*}

 Diego Alves do Vale ^[4]

 Bartolomeu Warlene Silva de Souza ^[5]

 José Maria Correia da Costa ^[6]

[1] eng.janaina@yahoo.com.br

[4] diegomaranguape@hotmail.com

[5] souzabw@gmail.com

[6] correiacostaufc@gmail.com

Universidade Federal do Ceará (UFC), Brasil

[2] jhpsouza@yahoo.com.br

Universidade Estadual do Pará (UEPA), Brasil

[3] luisgomesmn@gmail.com

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Paraíba (IFPB), Brasil

RESUMO: O estímulo do consumo de pescado com base nas vantagens nutricionais e no efeito benéfico à saúde é limitado pela dificuldade em se encontrar no mercado um pescado de qualidade e de rápida manipulação/preparo. O objetivo deste trabalho foi aplicar a liofilização no beneficiamento da carne de raia. O estudo foi realizado em duas etapas, em função do tempo de congelamento e de liofilização, definindo-se, assim, a condição ótima do processo para obtenção de raia liofilizada. Os resultados obtidos mostraram que a variação do tempo de congelamento não teve grande importância nas variáveis respostas (umidade, atividade de água e rendimento). Já o planejamento com a variação do tempo de liofilização teve efeito significativo nas características do produto. Um tempo de congelamento de 2 horas conferiu à amostra o congelamento necessário para o processo de liofilização, e, com 16 horas de secagem, mais de 95% da umidade da amostra foi retirada, o que indica que esse período é suficiente para que o produto atinja uma umidade e atividade de água necessárias à sua estabilidade, segurança microbiológica e vida comercial prolongada.

Palavras-chave: atividade de água; tempo de congelamento; tempo de secagem; umidade.

Application of the ray (*Gymnura altavela*) freeze drying process

ABSTRACT: The stimulus for the consumption of fish based on nutritional advantages and on the beneficial effect on health is limited by the difficulty in finding quality fish in the market that is quick to manipulation/prepare. The objective of this work was to apply lyophilization in the processing of ray meat. The study was carried out in two stages, as a function of freezing time and freeze-drying time, thereby defining the optimal condition of the process for obtaining freeze-dried ray. The results obtained showed that the variation of the freezing time did not have great importance in the response variables (moisture, water activity and yield). However, the planning with the variation of the freeze-drying time had a significant effect on the product's characteristics. A freezing time of 2 hours gave to the sample the necessary freezing for the

*Autor para correspondência.

lyophilization process and, after 16 hours of drying. more than 95% of the sample's moisture was removed, indicating that this period is sufficient for the product to reach moisture and activity of water necessary for its stability, microbiological safety and prolonged commercial life.

Keywords: drying time; freezing time; moisture; water activity.

1 Introdução

A carne de raia como alimento apresenta composição química semelhante à de outras espécies de peixes, e os elevados percentuais de aproveitamento da carcaça e da pele aumentam a capacidade de seu processamento e de sua comercialização. Tem-se ainda, como fator positivo para o consumo desse alimento, a ausência de espinhos ósseos nos cortes, o que pode servir de estratégia de mercado para maior aceitação desse produto pelos consumidores (KIRCHHEIM *et al.*, 2013).

Além disso, a carne de raia, assim como a de pescados em geral, é uma fonte de proteínas, lipídios e componentes bioativos, o que reafirma a importância do pescado na dieta humana, possibilitando à indústria de pescado atuar no fornecimento de uma gama de produtos e subprodutos de várias formas: inteiros ou em pedaços; resfriados ou congelados; enlatados, secos, curados e em óleos (GONÇALVES, 2011). Dentro da categoria pescado, estamos considerando: peixes, crustáceos, moluscos, anfíbios, répteis, equinodermos e outros animais aquáticos usados na alimentação humana (BRASIL, 2017).

No entanto, o pescado é considerado um alimento de extremos, pois, ao mesmo tempo que é tido como um dos mais nutritivos, também é o mais perecível. O entusiasmo para o seu consumo, devido às suas vantagens nutricionais e ao efeito benéfico à saúde, é limitado pela dificuldade de encontrar no mercado o pescado fresco e de qualidade (GALVÃO; OETTERER, 2014).

Entre os procedimentos para a manutenção da qualidade dessa carne, está a secagem. Esse é um dos processos mais usados na conservação de pescado e tem por finalidade prolongar a vida comercial do alimento por meio da redução da umidade e da atividade de água, fatores determinantes na deterioração dos alimentos. A otimização do processo de secagem vem sendo constantemente estudada e aperfeiçoada para a obtenção de produtos com melhor qualidade, menor tempo de processamento e menos danos em suas propriedades físicas e químicas no produto final (CASARIN *et al.*, 2016).

Entre os métodos de secagem, existe a liofilização, que atua na redução de umidade dos alimentos a partir do congelamento e subsequente sublimação da água, sendo mais eficiente se comparada a outros meios de desidratação, pois não tem como base a exposição do alimento a uma corrente de ar aquecida, mantendo, desse modo, preservadas as propriedades químicas e sensoriais dos alimentos.

Assim, com o intuito de contribuir para um contínuo aprimoramento da qualidade de carnes de pescado para consumo, o objetivo deste trabalho é de estudar o processo de liofilização da carne de raia em função do tempo de congelamento e do tempo de liofilização, definindo a condição ótima do processo para obtenção de raia liofilizada e fazendo uma avaliação desse processo por meio das características do produto.

O restante deste artigo está organizado da seguinte maneira: na seção 2, é apresentada a metodologia empregada no trabalho, descrevendo os procedimentos adotados; nas seções 3 e 4, são indicados os resultados e a discussão obtidos e realizadas as considerações finais do trabalho, respectivamente.

2 Material e métodos

A carne de raia (*Gymnura altavela*) utilizada neste estudo foi adquirida cozida e congelada, em embalagem de 500 g, de uma indústria de beneficiamento de pescado localizada em Fortaleza-CE. O material foi transportado para o Laboratório de Controle de Qualidade de Alimentos e Secagem (LACONSA) da Universidade Federal do Ceará e mantido armazenado em freezer a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.1 Desidratação da carne de raia por liofilização

A desidratação foi realizada em um liofilizador de bancada modelo L101 da marca Liotop. Antes da realização do processo de secagem, a carne de raia foi retirada do freezer comum, 12 horas antes do processo de desidratação, e mantida em refrigeração na temperatura de $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o descongelamento. Em seguida, foi distribuída nas bandejas do liofilizador, com peso de amostra de 115 g por bandeja, e, então, submetida ao congelamento em ultrafreezer, modelo CL 120-86V, na temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o período de congelamento, as amostras foram levadas para o liofilizador.

Depois de finalizada a liofilização, as bandejas com as amostras foram pesadas para avaliar o rendimento do processo, e, em seguida, as amostras foram acondicionadas em embalagens laminadas de modelo ESA 038, estruturadas com materiais de alumínio com volume de 100 g e seladas a vácuo para posterior avaliação.

2.2 Delineamento experimental

Para o processo de desidratação por liofilização da carne de raia, dois Delineamentos Inteiramente Casualizados (DICs) foram executados: o primeiro objetivando avaliar a influência do tempo de congelamento, e o segundo objetivando determinar a influência do tempo de liofilização sobre as características do produto.

O primeiro planejamento foi realizado usando como variável independente o tempo de congelamento de 2, 4, 8 e 12 horas, tomando como base os testes experimentais preliminares e mantendo fixo o tempo de liofilização de 24 horas. Todas as condições dos planejamentos foram realizadas em triplicata, totalizando ao final 12 secagens. Um tempo mínimo de congelamento da amostra foi determinado mediante avaliação das variáveis dependentes: atividade de água, umidade e rendimento.

Já o segundo planejamento teve como variável independente o tempo de liofilização de 8, 12, 16, 20 e 24 horas, visto que, nos testes experimentais preliminares, observou-se que o tempo inferior a 8 horas era insuficiente para obtenção do produto em sua forma final. Assim como no primeiro planejamento, as condições de secagem foram realizadas em triplicata, totalizando 15 secagens, e foram avaliadas as mesmas variáveis dependentes.

Os resultados foram tratados estatisticamente por meio do teste de análise de variância (ANOVA). Ao apresentarem diferenças significativas, esses resultados foram também tratados pelo Tukey (teste de comparação de médias) com 5% de significância, utilizando o software Statistica 7.0.

Uma avaliação do efeito do tempo de congelamento e do tempo de liofilização foi realizada por meio de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), fazendo-se uso de um microscópio INSPECT S50. Para essa avaliação, a carne de raia liofilizada foi disposta sobre uma fita adesiva dupla face fixada em suporte metálico. Essa placa metálica foi recoberta com platina em uma metalizadora da marca Emitech, modelo K 550, conforme instrução do fabricante. A captura das imagens dos materiais foi realizada nas magnitudes 100x, 300x e 2.000x, por permitirem uma melhor visualização do material.

2.3 Análises químicas e físicas

Para efeito de comparação dos resultados dos experimentos realizados neste trabalho, a carne de raia foi avaliada em seu estado in natura e após o processo de liofilização na condição determinada como ótima no planejamento. As análises foram realizadas em triplicata, conforme as seguintes metodologias:

- Umidade: realizada em uma balança determinadora de umidade da série ID-V1.8, modelo ID50, à temperatura de 105 °C, com significância de 0,05%, seguindo as recomendações do fabricante;
- Atividade de água: determinada através de um analisador AQUALAB da marca Decagon Devices, modelo 4TE, à temperatura de 25 °C, seguindo as recomendações do fabricante;
- Rendimento da secagem: determinado por meio da razão entre a massa dos sólidos presentes no produto coletado ao final da secagem e a massa inicial dos sólidos presentes na amostra destinada à secagem;
- Proteína: realizada utilizando o método de Kjeldahl (AOAC, 2005);
- Lipídio: realizada pelo método de Soxhlet, seguindo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), método 032/IV;
- Cinzas: foram seguidas as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), método 018/IV;
- Potencial hidrogeniônico (pH): foram seguidas as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008), método 017/IV;
- Nitrogênio das Bases Voláteis Totais (N_BVT): foi seguida a metodologia adaptada por Malle e Tao (1987), sendo os valores expressos em mg de BVT-N/100 g de amostra e calculados através da equação: $BVT - N = (14 \text{ g/mol} \times a \times b \times 300) / 25 \text{ ml}$, onde: a é o volume, em ml, de ácido sulfúrico gasto na titulação e b é a normalidade do ácido sulfúrico (0,1);
- Cor: os parâmetros de cor foram avaliados usando um colorímetro Konica Minolta spectrophotometer de modelo CR410, com a determinação no modo CIE $L^*a^*b^*$, que inclui as variáveis L^* , a^* , b^* , Chroma (C^*) e ângulo Hue ($H0^*$);
- Higroscopicidade: avaliada de acordo com a metodologia proposta por Cai e Corke (2000), com modificação no tempo de exposição de 90 minutos para 240 horas.

3 Resultados e discussão

Na Tabela 1, são indicados os resultados dos parâmetros avaliados no estudo do efeito do tempo de congelamento na desidratação de carne de raia. Os resultados de umidade mostraram que o aumento no tempo de congelamento de 2 para 12 horas ocasionou uma variação de 0,89% de umidade, demonstrando não haver a necessidade de um congelamento a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes da liofilização superior a 2 horas. Como a liofilização é um processo de secagem de elevado custo, a diminuição do tempo de congelamento do produto faz-se necessária, tendo em vista o consumo de energia e demanda de tempo do processo.

Tabela 1 ►

Valores médios de umidade, atividade de água e rendimento de carne de raia obtidos no planejamento experimental em função do tempo de congelamento.

Fonte: dados da pesquisa (2021)

Tempo de congelamento (horas)	Análises		
	Umidade (%)	Atividade de água	Rendimento (%)
2	3,70 ^b ± 0,27	0,10 ^b ± 0,00	95,09 ^a ± 1,86
4	4,15 ^{ab} ± 0,09	0,23 ^a ± 0,06	95,65 ^a ± 0,63
8	4,27 ^{ab} ± 0,17	0,13 ^{ab} ± 0,03	92,08 ^a ± 0,85
12	4,58 ^a ± 0,37	0,10 ^{ab} ± 0,03	95,71 ^a ± 4,59

*Médias seguidas por letras iguais (a, b, ab) na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Na apuração do resultado do tempo de congelamento sobre a atividade de água (a_w) do produto, foi observado que não houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre 2 e 12 horas de congelamento, com exceção da amostra congelada por 4 horas, que apresentou diferença significativa em relação à de 2 horas, havendo uma variação de 0,10 entre os resultados obtidos.

Em relação ao rendimento da carne de raia após a execução do processo de liofilização, não foi verificada influência significativa ($p \leq 0,05$) ao variar o tempo de congelamento, o que demonstra que 2 horas de congelamento a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ são suficientes para obter um produto com rendimento satisfatório, não sendo, assim, necessário um congelamento de 24 horas padrão no processo de liofilização.

De acordo com Terroni *et al.* (2013), o desempenho da liofilização depende significativamente do processo de congelamento. Nessa fase, o produto a ser processado é congelado por exposição a temperaturas inferiores ao seu ponto de congelamento.

A literatura também relata que há três fases no congelamento. Na primeira fase, ocorre o resfriamento: a temperatura é abaixada rapidamente até próximo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na fase seguinte, a temperatura fica na faixa de $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é a zona de formação máxima de cristais, em que 85% da água congela. E, na terceira fase, a maior parte da água de constituição está congelada (MARQUES; COSTA, 2015).

Os resultados deste trabalho evidenciam que 2 horas de congelamento da amostra foram suficientes para a ocorrência das três fases, e, com isso, foram obtidos resultados

satisfatórios de umidade, aw e rendimento, ficando definido, assim, o tempo de congelamento de 2 horas.

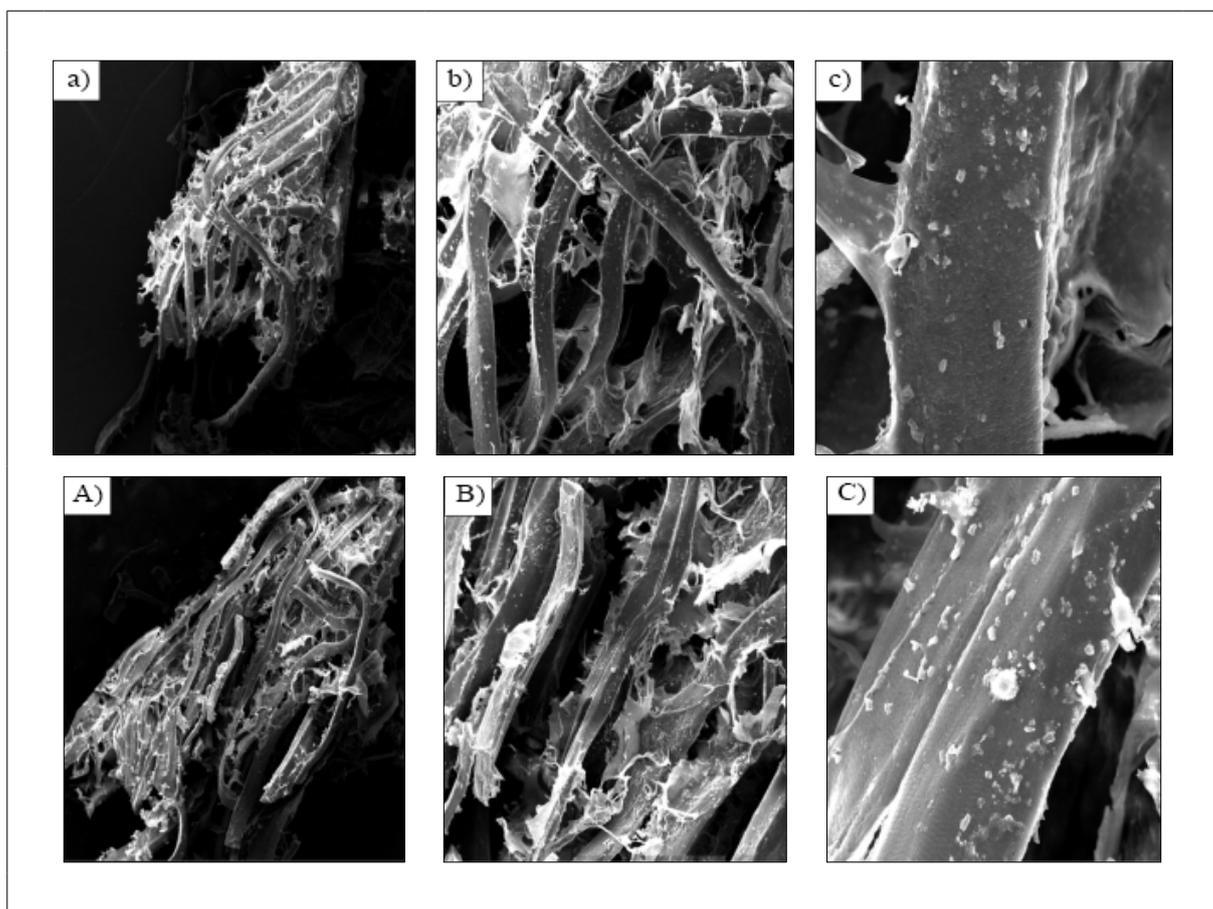
A redução de 24 horas (tempo padrão) para 2 horas, validada pelos resultados obtidos, ocasiona um ganho de tempo e uma relevante redução no consumo de energia que o processo de liofilização demanda. No entanto, é válido ressaltar que essa redução é característica do produto em questão, não podendo ser tomada como geral para todos os produtos, evidenciando-se a necessidade de avaliar todas as etapas da liofilização (congelamento, sublimação e dessecção) ao se trabalhar com esse processo.

Figura 1 ▼

Micrografia da carne de raia liofilizada que passou por congelamento de 2 horas (a, b, c) e 12 horas (A, B, C) e liofilização de 24 horas.

Fonte: arquivo dos autores (2021)

Objetivando avaliar o efeito da variação do tempo de congelamento sobre as características morfológicas da carne de raia liofilizada, foram analisadas as amostras que foram submetidas ao congelamento por 2 e 12 horas em temperaturas extremas do delineamento experimental. Observou-se que o congelamento de 2 horas conferiu ao produto uma superfície rugosa (pequenas depressões), encolhimento, aspecto murcho e enrugado (Figura 1). Em altas taxas de congelamento, ocorre a formação de pequenos cristais de gelo em grande quantidade, o que pode ser a “rugosidade” observada na imagem.



A,a) magnitude 100x; B,b) magnitude 300x; C,c) magnitude 2.000x.

Ao se observar as Figuras 1C e 1c, é possível notar que, com 12 horas de congelamento, obteve-se um produto com superfície mais lisa do que com 2 horas, o que sugere que um maior tempo de congelamento confere ao produto uma organização dos cristais, acarretando a ligação de um cristal a outro e, conseqüentemente, uma

superfície mais lisa. Pode-se observar também que uma superfície rugosa (pequenas depressões) confere ao produto uma maior superfície de contato, sendo essa uma característica interessante ao se pensar na sua reidratação e preparo para consumo, pois a rugosidade pode facilitar a interação do tempero adicionado no ato do preparo da carne de raia.

O efeito do congelamento nas características de microestrutura, físico-químicas, na textura, na viscosidade, entre outras, tem sido estudado em diversos alimentos tais como queijo (MEZA; VERDINI; RUBIOLO, 2011), pão (GRAÇA *et al.*, 2017), polpa de fruta em pó (CAVALCANTE *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2015), despertando o interesse de investigar esse efeito na carne de raia liofilizada.

A Tabela 2 indica os resultados dos parâmetros avaliados do efeito do tempo de liofilização na desidratação de carne de raia, considerando o tempo de congelamento de 2 horas determinado no planejamento anterior.

Tabela 2 ►

Valores médios de umidade, atividade de água e rendimento de carne de raia obtidos no planejamento experimental em função do tempo de liofilização.

Fonte: dados da pesquisa (2021)

Tempo de liofilização (horas)	Análises		
	Umidade (%)	Atividade de água	Rendimento (%)
8	42,29 ^a ± 1,09	0,91 ^a ± 0,02	96,62 ^a ± 2,82
12	24,09 ^b ± 0,09	0,83 ^b ± 0,04	97,50 ^a ± 1,84
16	6,47 ^c ± 0,17	0,24 ^c ± 0,00	98,97 ^a ± 0,97
20	4,21 ^d ± 0,37	0,12 ^d ± 0,01	98,44 ^a ± 0,64
24	3,70 ^d ± 0,27	0,10 ^d ± 0,00	95,71 ^a ± 1,86

*Médias seguidas por letras iguais (a, b, c, d) na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

Em relação à influência do tempo de liofilização na umidade da amostra, após finalizado o segundo experimento, foi observada uma grande variação entre 8 e 24 horas de liofilização, variando 38,59%. A partir das 16 horas de secagem, foram observadas umidades inferiores a 10%, atingindo um mínimo de 3,7% com 24 horas. Rocha (2010) relatou, em seu trabalho com filé de camarão liofilizado, umidades variando de 6,33% a 2,77%, com 24 horas de liofilização. Tais valores se encontram próximos ao obtidos neste estudo na faixa de 16 a 24 horas.

Já a avaliação do processo de liofilização em função do tempo de secagem permitiu definir que a carne de raia necessitou de 16 horas para alcançar uma a_w inferior a 0,6, valor limitante para multiplicação de qualquer microrganismo (SILVA *et al.*, 1997). Como efeito, esse tempo de liofilização foi fixado por minimizar o potencial de deterioração do produto devido à baixa atividade de água, o que, conseqüentemente, inibe a ação microbiana e reações enzimáticas sobre o produto.

Na variável rendimento, foi observado que não houve influência significativa ($p \leq 0,05$) do tempo de secagem, tendo essa variável apresentado valores superiores a 95%. No processo de liofilização, há apenas a retirada de água, não havendo perdas de sólidos durante o processo de secagem, o que resulta em um processo com

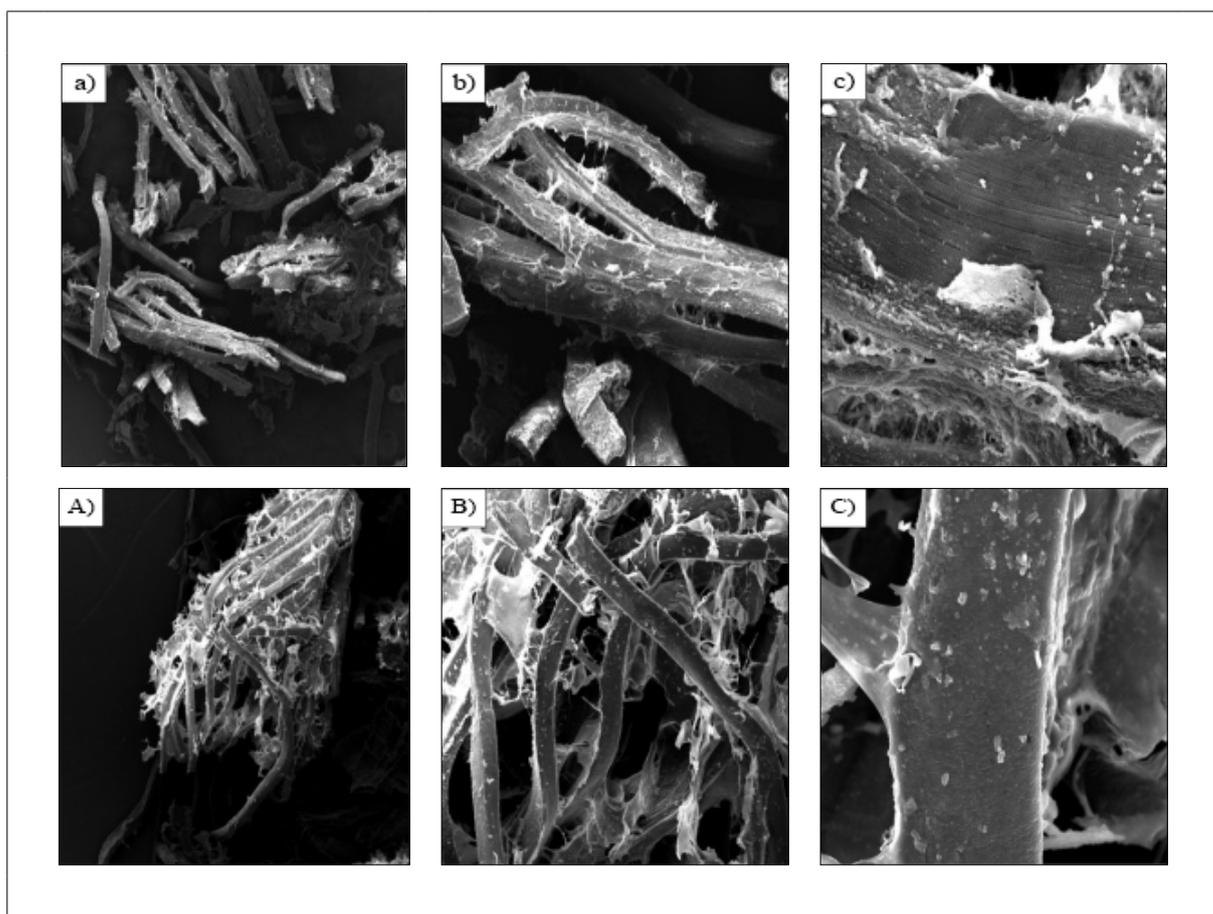
elevado rendimento. Os 5% de “perdas” do processo podem ser atribuídos à questão da umidade do produto antes e após a liofilização, uma vez que, em um processo de liofilização, há em cada bandeja uma variação da taxa de retirada da água, verificando-se bandejas com amostras mais úmidas que outras, o que influencia o cálculo do rendimento.

Figura 2 ▼

Micrografia da carne de raia liofilizada em diferentes tempos.

Fonte: arquivo dos autores (2021)

A análise microscópica também foi realizada na avaliação do efeito do tempo de liofilização sobre a carne de raia, sendo os resultados apresentados na Figura 2. As micrografias a, b e c são da amostra com tempo de liofilização de 16 horas e as A, B e C, da amostra com tempo de 24 horas; ambas as amostras tiveram tempo de congelamento de 2 horas.



A,a) magnitude 100x; B,b) magnitude 300x; C,c) magnitude 2.000x.

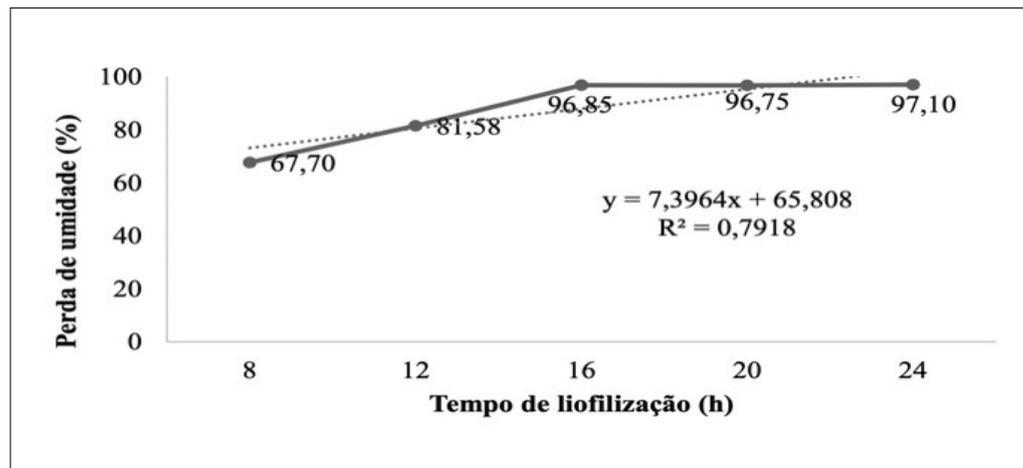
A análise microscópica dos alimentos é muito importante para se verificar o efeito dos tratamentos sobre a estrutura e os componentes desses alimentos. No presente estudo, essa análise revelou que a variação do tempo de liofilização de 16 para 24 horas não teve efeito sobre a estrutura do produto.

A avaliação do processo de liofilização da carne de raia, a fim de identificar as fases (desidratação primária ou sublimação e desidratação secundária ou dessorção) do processo de secagem, foi realizada atribuindo-se uma umidade média de 75% às amostras antes do processo de secagem. Finalizadas as secagens, a umidade do produto foi avaliada e realizado o cálculo da porcentagem de perda de umidade. Esses dados estão expostos na Figura 3.

Figura 3 ▶

Porcentagem da perda de umidade da carne de raia em função do tempo de liofilização.

Fonte: dados da pesquisa (2021)



Os resultados da avaliação do processo de liofilização da carne de raia revelam que, nas amostras com 8 horas de secagem, houve perda de 67,7% de umidade. No período entre 12 e 16 horas de liofilização, ocorreu a conclusão da fase de sublimação e teve início a fase de dessorção, pois, após 16 horas de liofilização, é observada uma perda de umidade não tão crescente, podendo-se inferir que houve uma dificuldade na retirada da umidade.

Borgognoni (2009) afirma que a etapa da secagem secundária (dessorção) tem como objetivo a remoção da água residual a um nível ótimo de estabilidade. Essa etapa consiste na remoção da água fortemente ligada à estrutura do produto por dessorção. Ela representa uma pequena porção (10% a 35% do conteúdo total de umidade) quando comparada à água livre do produto, mas pode levar o mesmo tempo para ser removida quanto toda a água livre de uma amostra, devido às fortes ligações com as moléculas constituintes do produto. Ao final da secagem secundária, o conteúdo de umidade chega a níveis abaixo de 3%.

Neste trabalho, com 16 horas de secagem, mais de 95% da umidade da amostra já tinha sido retirada pelo processo de liofilização, indicando que esse período foi suficiente para que a carne de raia liofilizada atingisse uma umidade de 6,47% e a_w de 0,24, necessárias para sua estabilidade, especialmente no tocante ao desenvolvimentos de microorganismos.

É importante ressaltar que, quando um alimento é desidratado, ele não perde água a uma velocidade constante ao longo do processo. Com o progresso da secagem, sob condições fixas, a taxa de remoção de água diminui. Na prática, sob condições normais de operação, o nível zero de umidade nunca é alcançado (FIB, 2016).

Apesar de a grande maioria dos trabalhos com liofilização utilizarem 24 horas para o processo de secagem, os resultados até aqui expostos demonstraram que, com 2 horas de congelamento e 16 horas de liofilização, obteve-se uma carne de raia desidratada com valores de umidade e a_w que conferem ao produto segurança microbiológica e vida comercial prolongada.

Cabe aqui evidenciar que o efeito da liofilização sobre a carne de raia vai além da retirada de água do produto. Na Tabela 3, estão os resultados obtidos da composição centesimal da carne de raia comercial e liofilizada. Com o processo de secagem, a matéria-prima sofreu alterações nos teores de umidade, proteína real, lipídios totais e cinzas devido ao aumento da concentração relativa de soluto e redução da água livre nos tecidos.

Tabela 3 ►

Composição química da carne de raia comercial e liofilizada.
Fonte: dados da pesquisa (2021)

Análise (%)	Carne de raia comercial	Carne de raia liofilizada
Umidade	74,06 ^a ± 0,29	6,26 ^b ± 0,24
Proteína real*	23,52 ^b ± 0,07	92,73 ^a ± 0,13
Lipídios totais	1,06 ^b ± 0,72	2,25 ^a ± 0,53
Cinzas	1,03 ^b ± 0,01	4,06 ^a ± 0,07

*Proteína real (Nitrogênio Total - Nitrogênio Não Proteico);

**Médias seguidas por letras iguais (a, b) na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$) pelo teste de Tukey.

O atual Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal – RIISPOA (BRASIL, 2017) não estabelece limite máximo de umidade para produtos de pescado liofilizado, ficando, assim, o valor de umidade do produto (6,26%), gerado após o procedimento de liofilização, em conformidade com a legislação.

Em relação ao teor de proteína real, de acordo com Ogawa e Maia (1999), a composição proteica da carne de pescado pode variar em função da espécie, tamanho, sexo, época do ano, entre outros fatores. Porém, geralmente o músculo contém cerca de 20% de proteínas. Na carne de raia comercial foi obtido valor de 23,52%, ficando próximo ao valor relatado pelos referidos autores. Com a retirada da umidade do alimento, a amostra teve seu valor proteico concentrado, elevando-se de 23,52% para 92,73%, e, como o processo de liofilização não envolve aquecimento, a qualidade da proteína é mantida, não havendo a desnaturação da proteína.

Em comparação a outras carnes, a carne de pescado apresenta aproximadamente a mesma quantidade de proteínas, contudo, ela também apresenta uma especial quantidade dos aminoácidos essenciais lisina e metionina. Outra vantagem da proteína do pescado é a alta digestibilidade atribuída à maior fração miofibrilar, cuja digestibilidade é superior à das proteínas do tecido conjuntivo – um menor comprimento da fibra muscular do pescado resulta numa maior área de atuação das enzimas digestivas. Finalmente, outra vantagem que pode ser destacada é que ela possui propriedades funcionais, tais como a capacidade de retenção de água, gelificação, emulsificação e propriedades texturais (CONTRERAS-GUZMÁN, 1994; GONÇALVES, 2011; RUSTAD, 2010).

Ackman (1989) dividiu os pescados em quatro categorias quanto ao seu teor de lipídios: magros (menos de 2% de gordura); baixo teor de gordura (2% a 4% de gordura); semigordo (4% a 8% de gordura); e altamente gordo (mais que 8% de gordura). Tomando-se como referência essa classificação, a carne de raia liofilizada pode ser classificada como um produto de baixo teor de gordura, o que reforça o seu valor nutricional. Após o processo de secagem dessa carne, o valor de lipídio duplicou. Tal fato é interessante, pois os lipídios dos pescados são conhecidos como uma fonte de ácidos graxos poli-insaturados essenciais das séries ômega. No entanto, o teor de gordura permaneceu baixo, o que é um aspecto positivo ao se observar que a composição lipídica das carnes de pescado é um fator de grande influência na textura, coloração, cheiro e sabor dos produtos delas derivados (TURCHINI; TORSTENSEN; NG, 2009).

Em relação ao teor de cinzas encontrado na carne liofilizada após a secagem, obteve-se uma elevação bastante expressiva. O teor de cinzas no pescado encontra-se na

faixa de 0,8% a 1,4%, salvo exceções. Os cações, pertencentes à mesma família da raia, apresentam os menores teores de minerais, geralmente inferiores a 1%, pois fazem uso de compostos orgânicos (óxido de trimetilamina e ureia) para o ajuste osmótico dos fluidos musculares e provavelmente por essa causa precisam de quantidades menores de íons inorgânicos (CONTRERAS-GUZMÁN, 1994).

No presente estudo foram utilizados parâmetro físico (pH) e químico (N_BVT) para avaliar a qualidade do pescado em questão. Na Tabela 4, são relatados os resultados obtidos na avaliação da qualidade da carne de raia comercial e do efeito do processo de secagem sobre esses parâmetros. Observando os valores do pH, percebeu-se que não houve variação significativa entre a carne comercial e a liofilizada, mantendo-se seu valor próximo à neutralidade, característica do pH de pescado. Um valor inferior (6,78) foi relatado por Ocano-Higuera *et al.* (2011), no momento inicial de armazenamento de filé de raia no gelo.

Tabela 4 ►

Avaliação da qualidade da carne de raia comercial e liofilizada.

Fonte: dados da pesquisa (2021)

Análise	Carne de raia comercial	Carne de raia liofilizada
pH	7,40 ± 0,03 ^a	7,41 ± 0,01 ^a
N-BVT (mg/100 g)	2,24 ± 0,96 ^b	9,52 ± 0,96 ^a

*Médias seguidas por letras iguais (a, b) na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey.

De acordo com Rodrigues *et al.* (2012), o perfil do pH é variável em função de características específicas de cada espécie, sobretudo no que diz respeito aos aspectos de composição e metabólitos *post-mortem*, o que configura uma lacuna na regulamentação quanto ao monitoramento desse parâmetro de qualidade do pescado. Algumas espécies de pescado podem apresentar valores elevados de pH logo após o *rigor mortis*, podendo esse valor permanecer igual ou superior a 6,5 após o término desse processo.

Para avaliar a qualidade do pescado, foi realizada a determinação do Nitrogênio das Bases Voláteis Totais (N_BVT), que consiste na quantificação de compostos de baixo peso molecular – como trimetilamina, dimetilamina e amônia – que são formados durante o processo de deterioração do pescado (CÍCERO *et al.*, 2014). Foi observado que o processo de secagem concentrou os compostos de baixo peso molecular, elevando o valor de N_BVT. Ocano-Higuera *et al.* (2011) relataram, ao trabalharem com filé de raia, que os valores médios do conteúdo de N_BVT aumentaram significativamente de 21,18 ± 1,33 mg para 54,47 ± 1,29 mg de nitrogênio/100 g de músculo, no dia 0 e aos 18 dias de armazenamento em gelo, respectivamente, tendo sido o valor no dia 0 superior ao observado no presente estudo.

Nos elasmobrânquios (raias, tubarões, cações), a ureia e outros solutos são reabsorvidos nos túbulos renais e, por isso, tem-se um alto teor ureiano nos músculos, no sangue, na pele e nas vísceras nesses animais. Assim, a ureia é o maior empecilho para a aceitação da carne dessas espécies, a qual, quando fresca, é ligeiramente ácida e, após alguns dias, torna-se alcalina (amoniacal) (GONÇALVES, 2006). Atualmente, a aceitação de elasmobrânquios frescos aumentou, principalmente devido às melhores manipulações a bordo (sangria pós-captura) e na indústria (GONÇALVES, 2011), o que pode justificar a diferença entre os resultados relatados na Tabela 4 e os relatados por Ocano-Higuera *et al.* (2011).

O aspecto físico da carne de raia liofilizada, nas condições determinadas de tempo de congelamento (2 horas) e tempo de liofilização (16 horas), é demonstrado na Figura 4. O produto pode ser caracterizado, ao ser prensado com os dedos, como seco, quebradiço e esponjoso e esfarela-se com facilidade, assemelhando-se a um *snack* de milho.

Figura 4 ►

Demonstração do aspecto da carne de raia liofilizada.
Fonte: arquivo dos autores (2021)



A alteração colorimétrica sofrida pela carne de raia liofilizada é relatada na Tabela 5, na qual é feita a comparação antes e após o processo de liofilização na condição de processo estabelecida (congelamento por 2 horas e liofilização por 16 horas). Os valores de L^* estão localizados próximo ao centro da escala de luminosidade (50), o que não caracterizou o produto como preto ($L^* = 0$) ou branco ($L^* = 100$), e sim em uma região de transição do preto para o branco.

Tabela 5 ►

Avaliação colorimétrica da carne de raia comercial e liofilizada.
Fonte: dados da pesquisa (2021)

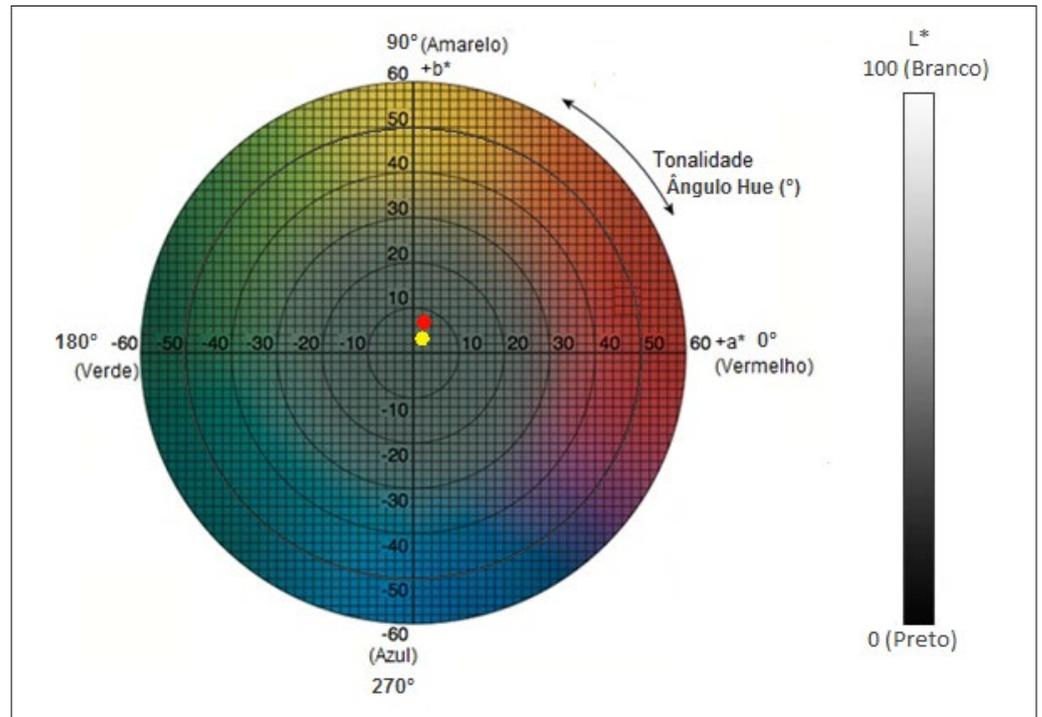
Parâmetro	Carne de raia comercial	Carne de raia liofilizada
L^*	48,20 ^b ± 0,48	56,98 ^a ± 0,08
a^*	0,01 ^a ± 0,01	0,08 ^a ± 0,02
b^*	4,65 ^b ± 0,21	7,18 ^a ± 0,02
C^*	4,65 ^b ± 0,22	7,18 ^a ± 0,02
$H0^*$	91,49 ^a ± 2,60	89,32 ^a ± 0,18

L^* - luminosidade; a^* - vermelho ($+a^*$) ao verde ($-a^*$); b^* - amarelo ($+b^*$) ao azul ($-b^*$); C^* - Chroma; $H0^*$ - ângulo Hue.
**Médias seguidas por letras iguais (a, b) na mesma coluna não apresentaram diferença significativa entre si ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey.

As coordenadas cromáticas a^* e b^* apresentaram valores positivos, o que coloca a carne comercial e a liofilizada dentro do quadrante amarelo-vermelho. No entanto, os baixos valores caracterizaram a carne de raia comercial e a liofilizada como opacas, pois os valores se apresentaram localizados na zona acinzentada do ciclo colorimétrico (Figura 5). Da mesma forma, Ocano-Higuera *et al.* (2011) relataram baixos valores de a^* ($19,33 \pm 5,06$) e b^* ($13,71 \pm 2,49$) e caracterizaram a cor do filé de raia como sendo opaca, pois estava na zona acinzentada.

Figura 5 ►

Avaliação colorimétrica da carne de raia comercial e liofilizada.
 Fonte: elaborada pelos autores, com uso do software da Konica Minolta Sensing Americas

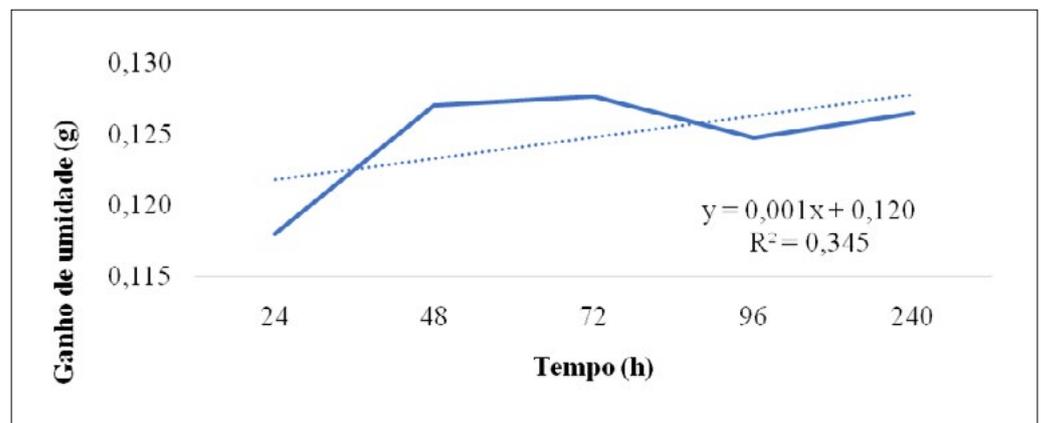


Carne de raia comercial; Carne de raia liofilizada.

Na Figura 6, é apontado, graficamente, o ganho de umidade (higroscopicidade) da carne de raia liofilizada. Verificou-se que a amostra não apresentou afinidade por vapor de água, aumentando 0,126 g de umidade após 240 horas em ambiente com umidade relativa (UR) de 75%. Esse aspecto é bastante favorável para o armazenamento do produto.

Figura 6 ►

Comportamento higroscópico da carne de raia liofilizada.
 Fonte: dados da pesquisa (2021)



4 Conclusão

As melhores condições, entre as estudadas, para a liofilização da carne de raia foram de 2 horas de congelamento a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de 16 horas de desidratação. A liofilização nessas condições permitiu a retirada de mais de 95% da umidade, o suficiente para que a carne de raia liofilizada atingisse uma umidade e a_w favoráveis à sua estabilidade.

Os valores do tempo de congelamento e de liofilização mostraram que foi possível obter carne de raia liofilizada com menor tempo de processo.

Financiamento

Esta pesquisa não recebeu financiamento.

Conflitos de interesse

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Referências

ACKMAN, R. G. Nutritional composition of fats in seafoods. **Progress in Food and Nutrition Science**, v. 13, n. 3-4, p. 161-289, 1989. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2699043>. Acesso em: 31 jul. 2023.

AOAC – ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 18th ed. Washington D.C.: AOAC International, 2005.

BORGOGNONI, C. F. **Otimização da liofilização do pericárdio bovino com o auxílio de ferramentas matemáticas**. 2009. 99 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.9.2009.tde-25032010-162949>.

BRASIL. **Decreto nº 9.013, de 29 de março de 2017**. Aprova o novo Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal – RIISPOA. Brasília, DF: Presidência da República, 2017. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/decreto/d9013.htm. Acesso em: 2 nov. 2021.

CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Food Science**, v. 65, n. 7, p. 1248-1252, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb10273.x>.

CASARIN, F.; MENDES, C. E.; LOPES, T. J.; MOURA, N. F. Planejamento experimental do processo de secagem da amora-preta (*Rubus* sp.) para a produção de farinha enriquecida com compostos bioativos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, e2016025, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.2516>.

CAVALCANTE, C. E. B.; RODRIGUES, S.; AFONSO, M. R. A.; COSTA, J. M. C. Avaliação dos parâmetros de secagem da polpa de graviola em pó obtida por secagem em *spray dryer*. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, e2016015, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.1516>.

CICERO, L. H.; FURLAN, E. F.; TOMITA, R. Y.; PRISCO, R. C. B.; SAVOY, V. L. T.; NEIVA, C. R. P. Estudo das metodologias de destilação na quantificação do Nitrogênio das Bases Voláteis Totais em pescada, tilápia e camarão. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, n. 3, p. 192-197, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.5713>.

CONTRERAS-GUZMÁN, E. S. **Bioquímica de pescado e derivados**. Jaboticabal: FUNEP, 1994. 409 p.

FIB – FOOD INGREDIENTS BRASIL. Desidratação: a desidratação na conservação dos alimentos. **Revista Food Ingredients Brasil**, n. 38, p. 64-71, 2016. Disponível em https://revista-fi.com/upload_arquivos/201610/2016100431237001476385256.pdf. Acesso em: 31 jul. 2023.

GALVÃO, J. A.; OETTERER, M. **Qualidade e processamento de pescado**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014. 237 p.

GONÇALVES, A. A. Aspectos gerais do pescado. In: GONÇALVES, A. A. **Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação**. São Paulo: Atheneu, 2011.

GONÇALVES, A. A. Ocorrência de off-flavor em pescado: um problema a ser resolvido em peixes marinhos. **Revista Aquicultura e Pesca**, v. 18, n. 1, p. 1-15, 2006.

GRAÇA, C. S.; BARBOSA, J. B.; SOUZA, M. Z.; MOREIRA, A. S.; LUVIELMO, M. M.; MELLADO, M. M. S. Adição de colágeno em pão sem glúten elaborado com farinha de arroz. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, e2016105, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.10516>.

IAL – INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. v. 1, p. 50-214.

KIRCHHEIM, P. D.; SANCHES, E. A.; NEUMANN, G.; TESSARO, L.; ADAMES, M. S.; BOMBARDELLI, R. A. Relações morfométricas, rendimento e composição centesimal de cortes da carne de arraia capturadas no reservatório de Itaipu. **Arquivos de Ciências Veterinárias e Zoologia da UNIPAR**, v. 16, n. 1, p. 35-40, 2013. Disponível em: <https://revistas.unipar.br/index.php/veterinaria/article/view/4481>. Acesso em: 31 jul. 2023.

MALLE, P.; TAO, S. H. Rapid quantitative-determination of trimethylamine using steam distillation. **Journal of Food Protection**, v. 50, n. 9, p. 756-760, 1987. DOI: <https://doi.org/10.4315/0362-028x-50.9.756>.

MARQUES, E. C.; COSTA, S. R. R. Estudo da liofilização pela engenharia de produto no processamento industrial de alimentos. **Acta Tecnológica**, v. 10, n. 1, p. 44-52, 2015. DOI: <https://doi.org/10.35818/acta.v10i1.173>.

MEZA, B. E.; VERDINI, R. A.; RUBIOLO, A. C. Effect of freezing on the viscoelastic behaviour during the ripening of a commercial low-fat soft cheese. **International Dairy Journal**, v. 21, n. 5, p. 346-351, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2010.12.003>.

OCAÑO-HIGUERA, V. M.; MAEDA-MARTÍNEZ, A. N.; MARQUEZ-RÍOS, E.; CANIZALES-RODRÍGUEZ, D. F.; CASTILLO-YÁÑEZ, F. J.; RUÍZ-BUSTOS, E.; GRACIANO-VERDUGO, A. Z.; PLASCENCIA-JATOMEA, M. Freshness assessment of ray fish stored in ice by biochemical, chemical and physical methods. **Food Chemistry**, v. 125, n. 1, p. 49-54, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.08.034>.

OGAWA, M.; MAIA, E. L. **Manual da pesca: ciência e tecnologia do pescado**. v. I. São Paulo: Varela, 1999. 430 p.

ROCHA, M. M. R. M. **Liofilização como método de agregar valor ao camarão marinho *Litopenaeus vannamei***. 2010. 185 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/4092>. Acesso em: 31 jul. 2023.

RODRIGUES, B. L.; SANTOS, L. R.; MÁRSICO, E. T.; CAMARINHA, C. C.; MANO, S. B.; CONTE JUNIOR, C. A. Qualidade físico-química do pescado utilizado na elaboração de sushis e sashimis de atum e salmão comercializados no município do Rio de Janeiro, Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 5, p. 1847-1854, 2012. DOI: <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2012v33n5p1847>.

RUSTAD, T. Peptides and proteins. *In*: NOLLET, L. M. L.; TOLDRÁ, F. (ed.). **Handbook of seafood and seafood products analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2010.

SILVA, N.; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A.; TANIWAKI, M. H.; GOMES, R. A. R.; OKAZAKI, M. M. **Manual de métodos de análise microbiológica de alimentos**. São Paulo: Varela, 1997.

SOUSA, K. S. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M.; FERNANDES, T. K. S. Produção e caracterização da polpa de atemoia em pó. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 37, n. 3, p. 718-728, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/0100-2945-135/14>.

TERRONI, H. C.; JESUS, J. M.; ARTUZO, L. T.; VENTURA, L. V.; SANTOS, R. F.; DAMY-BENEDETTI, P. C. Liofilização. **Revista Científica UNILAGO – União das Faculdades dos Grandes Lagos**, v. 1, n. 1, p. 271-284, 2013. Disponível em <http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoanterior/Sumario/2013/downloads/2013/LIOFILIZAÇÃO.pdf>. Acesso em: 31 jul. 2023.

TURCHINI, G. M.; TORSTENSEN, B. E.; NG, W.-K. Fish oil replacement in finfish nutrition. **Reviews in Aquaculture**, v. 1, n. 1, p. 10-57, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1753-5131.2008.01001.x>.