OBTENÇÃO DE GELATINA DE PESCADO À BASE DE
RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE SARDINHA,
Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879)

CARLOS PRENTICE HERNÁNDEZ

Orientadora: Profa. Dra. MARÍLIA O. DE ANDRADE

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Tecnologia de Alimentos.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Maio - 1987

OBTENÇÃO DE GELATINA DE PESCADO À BASE DE
RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE SARDINHA,
Sardinella brasiliensis (S. L. G. Chener, 1879)

CARLOS PRENTICE HERNÁNDEZ

Aprovada em: 04.05.1987

Comissão Julgadora:

Profª Drª Maria Oetterer de Andrade	ESALQ/USP
Prof. Dr. Antonio Joaquim de Oliveira	ESALQ/USP
Prof. Dr. Luiz Sanchez	UNESP/Botucatu

Profª Drª Marília Oetterer de Andrade
Orientadora

AGRADECIMENTOS

- À Profª Drª Marília Oetterer de Andrade pela orientação do presente trabalho.
- À Agência Norteamericana para o Desenvolvimento Internacional pela concessão da bolsa de estudos.
- Ao Departamento de Tecnologia Rural da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo - Piracicaba, pela disposição mostrada.
- À Cooperativa Mista de Pesca Nipo-Brasileira pelo apoio concedido.
- Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos de Campinas pela colaboração prestada.
- Às demais pessoas e entidades que, de uma forma ou de outra, colaboraram na realização do trabalho em questão.

SUMÁRIO

	<u>página</u>
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Pescado e seu aproveitamento	5
2.2. Sardinha	6
2.3. Proteína de pescado	8
2.4. Colágeno	9
2.5. Gelatina	12
2.5.1. Generalidades	12
2.5.2. Gelatina de pescado	16
2.6. Aplicações de gelatina	18
2.7. Processamento da gelatina de pescado	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1. Materiais	30
3.1.1. Matéria-prima	30
3.1.2. Gelatina	31
3.1.3. Material residual	31
3.2. Métodos	31
3.2.1. Cálculo do rendimento da matéria- -prima	31
3.2.2. Cálculo do rendimento do produto final	31
3.2.3. Características organolépticas	32
3.2.4. Análises físicas	32
3.2.4.1. pH	32

3.2.4.2. Viscosidade	32
3.2.4.3. Textura	33
3.2.4.4. Granulação	33
3.2.5. Análises químicas	34
3.2.5.1. Umidade	34
3.2.5.2. Proteína bruta	34
3.2.5.3. Lipídeos	34
3.2.5.4. Cinza	34
3.2.6. Processamento da gelatina de pescado	35
3.2.6.1. Metodologia básica de obten	
ção da gelatina	35
3.2.6.1.1. Lavagem da matéria-prima.	35
3.2.6.1.2. Secagem	35
3.2.6.1.3. Trituração	35
3.2.6.1.4. Desengorduramento	36
3.2.6.1.5. Maceração inicial	36
3.2.6.1.6. Lavagem	36
3.2.6.1.7. Maceração final	36
3.2.6.1.8. Lavagem	37
3.2.6.1.9. Extração	37
3.2.6.1.10. Filtração	37
3.2.6.1.11. Concentração	37
3.2.6.1.12. Refrigeração	38
3.2.6.1.13. Secagem	38
3.2.6.1.14. Produto final	38
3.2.6.2. Determinação dos parâmetros	
mais adequados de processa-	
mento	39

	<u>página</u>
3.2.6.2.1. Experimento 1	39
3.2.6.2.2. Experimento 2	41
3.2.6.2.3. Experimento 3	43
3.2.6.2.4. Experimento 4	45
3.2.6.2.5. Processamento final	45
4. RESULTADOS	47
4.1. Matéria-prima	47
4.1.1. Características organolépticas	47
4.1.2. Rendimento da matéria-prima	47
4.1.3. Composição química	47
4.2. Parâmetros mais adequados de processamento	48
4.2.1. Experimento 1	48
4.2.2. Experimento 2	49
4.2.3. Experimento 3	50
4.2.3.1. Rendimento em gelatina ...	50
4.2.3.2. pH	51
4.2.4. Experimento 4	53
4.2.5. Processamento final	54
4.3. Gelatina de pescado	54
4.3.1. Características organolépticas	54
4.3.2. Composição química	54
4.3.3. Rendimento em gelatina	56
4.3.4. Viscosidade	57
4.3.5. Textura	57
4.3.6. Granulação	58
4.4. Material residual	58
4.4.1. Composição química	58

página

5. DISCUSSÃO	59
6. CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

OBTENÇÃO DE GELATINA DE PESCADO À BASE DE
RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE SARDINHA,
Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879)

Autor: CARLOS PRENTICE HERNÁNDEZ

Orientadora: Profª Dra MARILIA OETTERER DE
ANDRADE

RESUMO

Com o objetivo de obter gelatina de pescado a partir do resíduo do processamento da sardinha, Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879), foram aproveitados ossos e pele da indústria de pescado, considerando que a proteína que fica nos mesmos, pode ser utilizada para incrementar a produtividade industrial, o que se justifica pelas múltiplas aplicações que possui a gelatina tanto no setor alimentício como industrial.

A gelatina foi feita utilizando o método químico de extração do colágeno de ossos e pele, considerando previamente como operações básicas o desengorduramento para facilitar a obtenção da proteína, as macerações alcalina e ácida para preparar o resíduo para a extração, e posteriormente a concentração que foi feita à temperatura adequada para evitar a desnaturação térmica da proteína.

Elegeram-se alguns parâmetros que levaram ao melhor produto, como o desengorduramento com utilização de benzeno a quente, e as macerações com 1,5% de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico por 18 h e 6 h, respectivamente.

O rendimento em gelatina foi de 47,88% após três extrações e as características apresentadas por ela são: cor amarela-brilhante, sem aroma, e forma de pó. A quantidade de proteína presente foi de 78,34% considerando o fator de conversão do nitrogênio para gelatina, de 5,55. Os outros componentes presentes foram: 2,36% de lipídeos, 10,32% de cinza e 8,98% de umidade. Com relação às quantidades de proteína e umidade estas estão dentro dos limites normais das gelatinas comerciais.

A gelatina de peixe, comparada com a gelatina comercial, apresentou uma textura menos rígida, mostrando uma força de gel de 25,4 mm de penetração.

O material residual, pela composição apresentada pode ser recomendado para uso como suplemento em alimentação de aves ou como fertilizante.

FISH GELATIN PRODUCTION FROM SARDINE
Sardinella brasiliensis (Steindachner, 1879)
PROCESSING RESIDUE

Author: CARLOS PRENTICE HERNÁNDEZ

Adviser: Profª Drª MARILIA OETTERER DE
ANDRADE

SUMMARY

Fish gelatin production was studied in order to improve industrial productivity by working residual protein waste from sardine *Sardinella brasiliensis* (Steindachner, 1879) industrial process and due to the multiple applications of gelatine in food and other industrial sector.

In order to obtain fish gelatin from *Sardinella brasiliensis* (Steindachner, 1879) processing residue, utilize fish industry bones and skin, considering that the protein that remain in the both, can be profit to increase the industrial productivity, justifying for the multiply applications that posses the gelatin both food and industrial sectors.

The gelatin was obtained from the bones and skin by collagen chemical extraction method, having as basic previous operations material deffating to facilitate the protein extraction, and alkaline and acid

macerations to prepare the waste for the extraction. The protein concentration was done at adequate temperature in order to avoid its heat denaturation.

Some parameters that led to the best product were hot benzen deffating, and 1.5% sodium hidroxide and hydrochloric acid for 18 and 6 hours, respectively, during maceration.

The gelatin yield was 47.88% after three extractions and the characteristics presented were: odorless, bright yellow colour and powder mould. Its protein content was 78.34%, considering the nitrogen conversion factor for gelatin, as 5.55. Other components were: lipids, 2.36%; ash, 10.32%; and water 8.98%. The protein and water content are comparable to the normal limits of the commercial gelatins.

The fish gelatin compared to the commercial gelatin presented a less rigid texture, showing a gel strength of 25.4 mm penetration.

The composition presented by the waste material, from the gelatin production can be recommended as a supplement in chicken feed or as fertilizers.

1. INTRODUÇÃO

Não se pode discutir alimentos sem o contraste óbvio que surge na mente - algumas pessoas se alimentam adequadamente e outras não. E daqueles que comem, alguns estão bem nutridos, ao passo que outros subsistem com dietas não balanceadas que prejudicam a saúde. Porém, há no mundo recursos naturais e capacidade tecnológica para prover bastante alimento para a população total. Enquanto pesquisas já estão sendo feitas no campo da biotecnologia, 23% da humanidade, estão sofrendo de fome. Quarenta mil crianças morrem cada dia por razões diretamente ligadas a deficiência de calorias, proteínas ou vitaminas. Em países desenvolvidos, por outro lado, onde a dieta contém mais de 3.400 calorias, há fartura de alimentos com alto teor calórico (VIERA-GALLO, 1986).

No momento buscam-se alternativas e soluções para o problema de alimentação a curto e médio prazos, visando pelo menos minimizar a ação nefasta da fome, cujas causas hoje, como acontecia no passado, não estão ligadas à escassez de alimentos e aos períodos de ajuda internacional que foram uma característica da história do mundo até o último século, mas agora dependem da produção

e da distribuição de alimentos organizadas a níveis nacional e mundial. Estiagem, erosão do solo, desertificação, desflorestamento e em geral, a destruição do balanço ecológico, sem dúvida nenhuma, ajudam a ocasionar a maioria das crises de alimentos. Mas, a fome tem também causas econômicas e sociais. Considerando que as causas são multidimensionais, incluindo todos aqueles fatores, o principal é a pobreza. Pessoas, grupos ou países sofrem de fome, seja porque eles não produzem os alimentos que precisam ou porque não podem comprá-los no mercado internacional, daí a maioria da população afetada por malnutrição estar nos países subdesenvolvidos. Grande camada da população brasileira e mundial enfrenta estes problemas, o que se atribui a vários fatores, um deles aquele que mostra que os hábitos da alimentação não estão dirigidos a consumir pescado, considerando que a produção de proteína é cara.

O corpo humano precisa de uma dieta balanceada e de alimentos proteícos ricos em aminoácidos essenciais. Considerando que os alimentos de origem vegetal não fornecem proteínas em quantidade e qualidade adequadas, pode-se afirmar que a dieta deve ser suprida por alimentos de origem animal.

Os recursos pesqueiros oferecem uma boa possibilidade como fonte de alimentos cuja proteína tem alto valor biológico, e que podem suprir a demanda do mercado consumidor. No passado, não havia grande preocu-

pação com a eficiência na utilização da proteína, aceitando-se grandes perdas, na forma de resíduos aproveitáveis, como resultado final de uma dada operação no processamento de pescado. Tais resíduos tem sido, então destinados à fabricação de rações animais ou descartados (HORISBERGER, 1979). Cerca de 40% da captura mundial são diretamente processados em farinha de pescado para ração animal, ao passo que os 60% restantes são utilizados nos mercados de pescado fresco, congelado, enlatado e salgado. Estes processos rendem de 25 a 70% da matéria prima como produto comestível, de modo que mais de 20 milhões de toneladas, correspondentes à parte não aproveitável, deixam de participar da alimentação humana. Esta sobra de pescado é pelo menos igual ao peso de pescado inteiro utilizado para a produção de farinha. Em consequência, mais de 2/3 da captura atual não estão sendo utilizados como alimento humano, embora nutricionalmente sejam comparáveis à porção ora comercializada. Isto representa uma fonte potencial que poderá permitir o aumento do suprimento de proteína de alta qualidade (HOOD & ZALL, 1980; LAUBIER, 1979).

O aproveitamento de sobras comestíveis das operações tradicionais de filetagem ou de corte em postas de pescado assume importância muito grande, pois além de abaixar os custos dos insumos principais, minimiza os problemas de poluição ambiental e, talvez, o custo unitário das matérias-primas, quando comparado aos produtos

acabados. Muitas das sobras atualmente descartadas da indústria têm bom mercado, pois representam um rico material alimentício quando recuperada adequadamente, segundo normas higiênico-sanitárias (MORAIS & MARTINS, 1981; LISTON, 1977; TENUTA, 1983).

A gelatina, um subproduto da indústria processadora de carnes tem muitas aplicações úteis em produtos alimentícios, farmacêuticos, fotográficos e de outras indústrias. É usada na indústria de alimentos em conjunção com outros produtos comestíveis e como geleificante, estabilizante, emulsificante, dispersante ou agente espessante (BRODY, 1965; TIEMSTRA, 1968).

Convém considerar que a produção de gelatina no Brasil, é feita a partir de ossos e pelo de bovinos por duas fábricas que disputam o mercado nacional, não se tendo conhecimento da produção de gelatina a partir de pescado.

Como a pele e os ossos de pescado podem ser usados como fontes de gelatina, pretende-se estudar a possibilidade de se obter gelatina a partir dos resíduos do processamento de pescado, a qual poderia ser posteriormente aproveitada para incrementar a produtividade industrial e eventualmente como uma fonte proteica de baixo custo. Justifica-se a idéia pelas múltiplas aplicações que possui a gelatina tanto no campo alimentício como industrial em geral.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Pescado e seu aproveitamento

Apesar do vasto potencial dos estoques marinhos e estuarinos e das grandes bacias fluviais e seus represamentos, os níveis de consumo de pescado no Brasil estão bem abaixo do consumo médio mundial de 11 kg por indivíduo por ano (MORAIS & MARTINS, 1981).

O Brasil registra um dos menores índices de consumo em todo o mundo, não atingindo sequer 2 kg por indivíduo por ano. Essa cifra é insignificante se consideradas as potencialidades das águas brasileiras, as necessidades proteicas e o nível econômico da população (PEREIRA et alii, 1981).

A quantidade de 2 kg por indivíduo por ano parecerá ainda mais irrisória se comparada aos índices de consumo de outros países, notadamente as nações nórdicas, onde cada habitante consome anualmente cerca de 40 kg de pescado preparados de diferentes formas (PEREIRA et alii, 1981).

Um dos entraves ao maior consumo de pesca-

do pela população brasileira se deve às deficiências dos sistemas de distribuição e de comercialização e à qualidade do pescado. Outro fator desfavorável seria o hábito alimentar brasileiro fixado predominantemente no consumo de carne bovina. Em virtude de tais deficiências, da falta de hábito e educação do brasileiro sobre o valor nutritivo do pescado, subsiste o seu subconsumo. Em muitas áreas o consumo é baixo porque o pescado ou é impossível de ser obtido, ou somente é obtido sob preços proibitivos ao consumidor de mais baixo ou médio poder aquisitivo (MORAIS & MARTINS, 1981).

As proteínas necessárias para o ser humano devem estar distribuídas em 60% de origem vegetal e 40% de origem animal. Produtos de panificação e em geral, alimentos preparados de cereais, são os fornecedores de proteínas de origem vegetal. Carne, pescados, ovos, leite e derivados devem fornecer as proteínas de origem animal (BERGER et alii, 1968).

2.2. Sardinha

Pertencente ao gênero *Sardinella*, a sardinha é um elasmobrânquio de tipo pelágico, arredondado, de cores negro azulado no lombo branco argênteo esverdeado nos lados e ventre; não apresenta linha lateral, com um comprimento de 20 a 33 cm (ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 1978; SYME, 1969).

A sardinha brasileira é a chamada sardinha verdadeira, de nome científico *Sardinella brasiliensis* (Steindachner, 1879) segundo MATSUURA (1977). A sardinha pescada em Santos, pertence à espécie *Sardinella aurita*, e a composição química em média apresenta 72,3 - 72,7% de umidade; 20,5 - 23,6% de proteína; 4,1 - 5,1% de lipídeos e 1,6 - 2,8% de cinza (ITÔ et alii, 1969).

Na sardinha, a parte correspondente aos ossos em porcentagem relativa ao peso, é de 6,2% sendo a parte correspondente à pele de aproximadamente 4,3% (SANCHEZ & LAM, 1970).

A pesca da sardinha é uma atividade econômica que resulta, dado as características de ocorrência desta espécie e do tipo de equipamento utilizado, no fornecimento de proteína animal a um custo tal que a torna suscetível de ser adquirida pela população de renda mais reduzida, quer sob a forma de produto fresco, quer industrializado, ou seja, enlatada ou salgada.

A sardinha é uma das espécies de pescado mais importantes, em termos de volume de desembarque e valor para comercialização no Estado de São Paulo (CARVALHO et alii, 1977). Representa 22.377 toneladas por ano no Estado de São Paulo de um total de 846.806 toneladas de pescado em todo o país (COMPANHIA DE ENTREPOSTOS E ARMAZENS GERAIS DE SÃO PAULO, 1987; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 1986).

2.3. Proteína de pescado

A proteína de pescado é considerada, depois da água, o componente em maior quantidade, pois pode variar de 6 a 28% do peso total, mas usualmente compreende de 18 a 20% do peso, sendo o componente mais importante do pescado que é utilizado como alimento. Essas proteínas podem ser desdobradas em aminoácidos por tratamentos com ácidos ou enzimas. Os aminoácidos presentes sua ordem variada e sua disposição espacial determinam as funções que a proteína pode desempenhar. No pescado, a pele e os ossos, as partes musculares, as enzimas e os hormônios, o sangue e os pigmentos do músculo, as células do fígado e dos rins, e as paredes do trato intestinal, tem em sua composição as proteínas (BORGSTROM, 1975; GRAHAM et alii, 1977).

As proteínas do pescado estão divididas em classes, baseadas nas suas solubilidades ou nos componentes não proteicos que, às vezes, são parte integrante delas. Proteínas solúveis em água são chamadas albuminas, e as proteínas solúveis em sais são conhecidas como globulinas. As proteínas insolúveis, chamadas prolaminas, queratina e colágeno, são caracterizadas pela sua conversão a gelatinas e colas quando em água quente. Uma parte apreciável da estrutura do peixe é o colágeno. Este inclui os componentes estruturais de tendões, cartilagens, pele e ossos. A estrutura do esqueleto dos elasmobran-

quios é também colagênica, como o são também inúmeros tipos de proteínas especializadas (GRAHAM et alii, 1977).

2.4. Colágeno

O tecido conectivo é composto de uma matriz extracelular onde os componentes proteicos majoritários são colágeno, elastina e os proteoglicanos. Dos três grupos proteicos do tecido conectivo, o colágeno é o mais importante (JONES, 1984; BAILEY, 1984).

O colágeno é o maior componente do tecido conectivo e tem forma de parafuso na configuração, com três hélices, sendo duas similares e uma outra mais básica enroladas e que estão ligadas em cruz, numa configuração alternada, com a seguinte estrutura (GRAHAM et alii, 1977; GRANER, 1986; LEHNINGER, 1980):

Ligações cruzadas covalentes dentro e entre as hélices podem ser extensivas como bases dos tendões ou às vezes como bases dos tecidos mais frágeis. Alguns pesquisadores consideram o colágeno uma glicoproteína desde que contém pequenas quantidades de galactose e glucose (GRAHAM et alii, 1977; LEHNINGER, 1980).

Em geral o colágeno está presente no tecido conectivo dos tendões e das cartilagens dos ossos (ESKIN et alii, 1971).

Diferenças específicas entre espécies estão baseadas no colágeno. A difração de raios X mostra diferenças no colágeno de teleosteos; ictiotoidina, e no colágeno de elasmobranquios; elastoidina. A comparação do colágeno da pele de bacalhau e colágeno de bovinos mostra ser o colágeno de pescado, o de maior teor em hidroxiprolina e prolina. Elastoidina consiste, de no mínimo, dois componentes, um colágeno típico e outro, uma proteína não colagênica, rica em tirosina. A proporção do peso do colágeno em relação aos componentes proteicos não colagênicos, é oito para dois. Os dois podem ser separados por tratamento severo que possa causar quebra das ligações covalentes. Tecidos novos contêm quantidades apreciáveis de colágeno solúvel que pode ser extraído com sais neutros, álcalis diluídos e ácidos diluídos (GRAHAM et alii, 1977).

O colágeno é caracterizado pelos altos teores de glicina, de prolina e de hidroxiprolina. Os colágenos são as únicas proteínas que possuem quantidades significativas de hidroxiprolina. Eles são solubilizados na presença de padrões ácidos diluídos e a pH 3 - 4, e são reprecipitáveis a pH neutro. Uma prolongada fervura em água converte o colágeno em proteínas solúveis, como as gelatinas (GRAHAM et alii, 1977; PRICE, 1971).

A Tabela 1.1. mostra a composição média dos aminoácidos do colágeno segundo HAUROWITZ (1969).

TABELA 1.1. Composição em aminoácidos do colágeno.

Aminoácidos	g/100 g de colágeno
Glicina	26,10
Alamina	9,90
Valina	2,30
Leucina	3,20
Isoleucina	1,40
Prolina	13,00
Fenilalanina	2,00
Tirosina	0,50
Triptofano	0,00
Serina	4,20
Treonina	2,20
Cistina	0,00
Metionina	0,78
Arginina	8,30
Histidina	0,29
Lisina	3,60
Ácido aspártico	6,00
Ácido glutâmico	11,00
Amonia	0,60
Hidroxiprolina	13,60
Hidroxilisina	1,39

Fonte: HAUROWITZ (1969).

Em pescado, o comportamento do colágeno é diferente do de bovinos porque é muito instável, é hidrolisado a temperaturas relativamente baixas e parece não ser um fator de relevância na textura do músculo do pescado (LOVE, 1980).

Produtos de tipo emulsão são um meio excelente de utilizar uma proteína de baixa qualidade como colágeno, para consumo humano comparados à alternativa de utilização em alimentos para cães ou outras raças animais (JONES, 1984).

2.5. Gelatina

2.5.1. Generalidades

A gelatina é uma substância sem cor e sem aroma, solúvel em água quente, e que se apresenta em 1%, geleifica após o resfriamento, mas perde essa propriedade em fervura contínua. Em água fria entumesce mas não dissolve. É insolúvel em álcool anidro e em solventes comumente empregados para solubilizar lipídeos. O poder rotatório específico é variável na faixa de -130° a -136° (HAMM, 1963; WINTON & WINTON, 1949).

A gelatina é o primeiro produto da degradação do colágeno sendo um anidrido de gelatina. A conversão do colágeno em gelatina envolve uma redistribuição

intermolecular. Highberger citado por SMITH (1943) afirma que o processo de gelatinização é concebido como uma penetração da água nos amplos espaços da estrutura, com incremento na hidratação dos grupos na cadeia polipeptídica, até que as forças que mantêm a estrutura unida não sejam o suficientemente grandes e as cadeias se quebrem saindo da sua ordem, se transformando em uma massa desorganizada de cadeias polipeptídicas altamente hidratadas.

Cherbuliez et alii, citados por SMITH (1943) concluem que a gelatinização ocorre em duas etapas principais:

- a. perda da estrutura cristalina da fibra nativa (colágeno A) por ação de solventes. É reversível e a fibra resultante resiste à tripsina;
- b. formação de gelatina por hidrólise (em água fervente),
Os autores afirmam que o colágeno B resulta do colágeno A por hidrólise parcial e é parcialmente atacado pela tripsina.

LEE (1975) relata que quanto a temperatura aumenta há um aumento do grau de solubilidade do colágeno. O autor cita vários estudos, que esclarecem que o colágeno A se reduz, o que ocorre a temperatura próxima de 60°C e é convertido a colágeno B. Quando o colágeno B é aquecido em água, entumescer e amolece. Finalmente, é convertido a gelatina, mas só depois de aquecimento prolongado a aproximadamente 100°C . Esta conversão é rápida se o colágeno for aqueci-

do sob pressão a faixas de temperatura de 115° a 120°C.

WINTON & WINTON (1949) analisaram gelatina feita de tendões e ligamentos. Os resultados estão na Tabela 1.2. Os autores não analisaram gelatina dos ossos, mas afirmam que a composição difere pouco daquela de gelatina dos tendões.

TABELA 1.2. Composição química da gelatina.

	Gelatina de tendões (%)	Gelatina de ligamentos (%)
Carbono	50,11	50,49
Hidrogênio	6,56	6,71
Nitrogênio	17,81	17,90
Enxofre	0,26	0,57
Oxigênio	25,26	24,33
Total	100,00	100,00

Fonte: WINTON & WINTON (1949).

Ainda WINTON & WINTON (1949) dizem que as matérias-primas mais importantes para a manufatura de gelatina, são os ossos (incluindo chifres e tendões) e a pele.

JOHSON & PETERSON (1974) apresentam a seguinte classificação das gelatinas segundo a matéria-prima.

- a. para ossos, a gelatina produzida é do tipo B, aniônica a valores de pH acima do seu valor isoiônico de 5,0;
- b. para pele, o processamento leva à gelatina de tipo A, catiônica a valores de pH abaixo do seu valor isoiônico de pH 8,0.

Os mesmos autores apresentam na Tabela 1.3 as especificações para as gelatinas dos tipos A e B.

TABELA 1.3. Especificações para gelatina.

Propriedades	Tipo A	Tipo B
Força de gel, mm	7,5 - 30,0	7,5 - 27,5
Viscosidade, cp*	2,0 - 3,5	2,0 - 7,5
Cinza, %	0,3 - 2,0	0,05 - 2,0
pH	3,8 - 6,0	5,0 - 7,4
Ponto isoiônico, pI	9,0 - 9,2	4,8 - 5,0

*cp = centipoises

Fonte: JOHNSON & PETERSON (1974).

O ponto isoelétrico da gelatina entusmecida por ácidos está entre pH 5,5 a 6,5 (SMITH, 1943).

O fator de conversão do Nitrogênio, do colágeno, determinado pelo método de Kjeldahl, é 5,55 (REGENSTEIN & REGENSTEIN, 1984).

Comercialmente, uma gelatina difere de uma cola, somente, em que a primeira é um subproduto de alto grau de pureza, de alta força de gel, é brilhante na cor, dá soluções razoavelmente claras, de aroma agradável característico e não tem um conteúdo excessivo de impurezas (BRODY, 1965; PRENTICE, 1979).

2.5.2. Gelatina de pescado

Matérias-primas similares são utilizadas na manufatura de gelatina e na produção de cola: pele, couro, ossos e todo resíduo de pescado. Em relação ao processo de produção de gelatina, esta é classificada como um alimento importante e, conseqüentemente, as matérias-primas empregadas devem reunir certas normas de higiene não necessárias para colas ordinárias (SMITH, 1943). Pele e ossos de pescado poderiam então ser utilizados como fontes de gelatina, ainda que seja conveniente indicar que as gelatinas de recursos aquáticos são de qualidade inferior quando comparadas às gelatinas de recursos terrestres, embora suas propriedades geleificantes sejam de interesse (BRODY, 1965; GURGEL & FREITAS, 1973).

A cola de pescado feita a base de cartilagem de cação (*Mustelus* sp.) é de melhor qualidade que aquela feita a base de ossos de merluza (*Merluccius gayi peruanus*), isto porque a cartilagem tem uma porcentagem maior de osseína que o osso e a extração é mais fácil (PRENTICE, 1979).

A Tabela 1.4. mostra uma composição média em aminoácidos da gelatina e do colágeno segundo SMITH (1943).

TABELA 1.4. Composição média em aminoácidos da gelatina e do colágeno.

Aminoácidos	Gelatina (g/100 g)	Colágeno (g/100 g)
Glicina	25,5	24,7
Glicina + Serina	26,4	-
Alanina	8,7	-
Leucina	7,1	-
Fenilalanina	1,4	-
Tirosina	0,4	1,0
Serina	0,4	-
Metionina	1,0	-
Ac. aspártico	3,4	5,75
Ac. glutâmico	5,8	-
Prolina	19,7	18,9
Hidroxiprolina	14,1	10,8
Arginina	8,2	8,4
Lisina	5,9	4,7
Histidina	0,9	0,6
Triptofano	0,0	0,0

Fonte: SMITH (1943).

2.6. Aplicações da gelatina

A gelatina é utilizada na indústria de alimentos como aditivo, sendo agente geleificante, estabilizante, emulsificante, dispersante ou espessante (BRODY, 1965; TIEMSTRA, 1968). Outras aplicações estão na indústria farmacêutica e fotográfica.

Do ponto de vista nutricional a gelatina é uma proteína incompleta, uma vez que não contém o triptofano, um aminoácido essencial. Porém, a gelatina tem teores relativamente altos de lisina e de metionina, considerando que grãos de cereais tais como trigo, centeio, cevada e aveia são deficientes nesses dois aminoácidos essenciais. Por conseguinte, o consumo diário de uma pequena quantidade de gelatina (cerca de 15 g) pode bem servir como um suplemento na dieta de grupos de baixa renda, que subsistem em grande parte numa dieta de cereais e vegetais. A necessidade crítica de proteína poderia ser remediada por suplementação nas dietas, com gelatina. Não se pretende que seja necessário o uso de gelatina de alta qualidade para satisfazer necessidades nutricionais (BRODY, 1965).

A Tabela 1.5 mostra a composição da gelatina seca, segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (1975).

TABELA 1.5. Composição de gelatina seca comercial.

	Gelatina seca comercial (100 g)
Umidade, g	13,0
Energia do alimento (cal)	335
Proteína, g	85,6
Lipídeos, g	0,1
Carboidratos, g	0
Carboidratos-fibra, g	0
Cinza, g	1,3

Fonte: ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture (1975).

No artigo GELATINA brasileira vai crescer 20% ao ano (1977) se afirma que a maior parte dos fabricantes de gelatina iniciaram produzindo cola, desenvolvendo a partir daí a sua tecnologia. Na época, no Brasil duas fábricas disputavam o mercado de gelatina; a Rodriguez Pinto e a Leiner do Brasil Gelatinas S.A. Informam também que "o brasileiro não come gelatina" e é a indústria alimentícia que responde ainda pela quase totalidade do consumo nacional. As propriedades coloidais da gelatina a tornam um componente útil como amaciador em alimentos. O baixo valor calórico permite a sua inclusão em dietas de emagrecimento. E apesar da Organização Mundial da Saúde ter reconhecido seu valor como alimento, e não como simples aditivo alimentar, ela ainda é pouco consu-

mida no Brasil. Impulsionado principalmente pela indústria alimentícia, o consumo nacional de gelatina vem crescendo cerca de 20% ao ano.

Pode-se preparar gelatina aquecendo pés de frango triturados com água acidificada a quase 100°C na presença de 2% de óxidos de metais de terra alcalina. A fase lipídica é removida e a gelatina é obtida por desidratação das soluções (HUSZKA et alii, 1986).

Utilizando resíduos do processamento de curtume é possível produzir gelatina, colágeno reconstituído e cola, por lavagens sucessivas e alternadas alcalinas e ácidas na presença de água oxigenada que contribui na maceração da fibra de colágeno acelerando o processo (COT et alii, 1986).

Pode-se fazer uma solução de gelatina para estabilizar produtos alimentícios formando pasta de gelatina ácida com agentes gelatinizantes contendo uma parte de gelatina granular, 6 - 50 partes de água, 1 a 10% de uma solução acídica a 0 - 24°C, e aquecendo-a depois a 32 - 46°C (WOFFORD, 1986).

A composição de aminoácidos de resíduos secos preparados de produtos secundários ou ossos de porco depois de evaporação a 100 - 105°C, foram determinados supondo serem eles agentes saborizantes da carne. Metionina e cistina são os maiores contribuintes ao aroma de carne cozida. Ossos com 5 - 7% de matéria seca são ricos

também em lisina, alanina, ácido glutâmico e contém níveis altos de gelatina e de colágeno, sendo excelentes para preparar materiais saborizantes (VYSOTSKAYA et alii, 1985).

Gelatinas de pescado e de animais terrestres tem muitas propriedades similares. Qualquer gelatina pode ser usada como uma cola de alta força, e ambas servem de excelente base para emulsões. Ambos produtos podem ser elaborados sensitivos à luz pela adição de sensibilizantes, daí eles se tornam úteis em processos fotográficos. Qualquer ácido crômico ou sais crômicos tais como dicromato de amônia podem ser adicionados em várias proporções para produzir a gelatina sensível à luz. Expostas à luz, especialmente raios actínicos de uma lâmpada ou luz de sol, a gelatina é insolubilizada. Existe também a gelatina farmacêutica utilizada para drageamento. A cápsula mole é comumente empregada em medicamentos e cosméticos líquidos e pastosos (BRODY, 1965).

As cápsulas moles de gelatina contém uma cobertura de gelatina além de farmacol e um solvente que representa aproximadamente 5% da cápsula, sendo uma mistura de éteres dos álcoois tetrahidrofurfuril (BROX & GABLER, 1986).

É grande o número de usos da gelatina na indústria moderna. Estes incluem manufatura de fósforos, impressões para rolos, refinação eletrolítica de metais,

eletrolaminados, além de ser empregada para fabricação de inseticidas e para estabilizar espuma de extintores de fogo. Outros usos são para manufatura de papel tapiz, para classificação de têxteis e na preparação de produtos artificiais variados, tais como a imitação do couro, do marfim e da madre-pérola (SMITH, 1943).

Monômeros de vinil são polimerizados na presença de agentes dispersantes de gelatina a laurilssulfato de sódio ou dodecilbenzenossulfonato de sódio e tratados com enzimas proteolíticas que dão polímeros com boas propriedades mecânicas e plastificantes (ISEKAWA, 1986).

O problema atual mais sério para a produção de gelatina está em se encontrar matéria-prima, embora ela deva ser abundante no país que tem o terceiro maior rebanho do mundo, mas os produtores vêm encontrando a competição das fábricas de cola na compra de raspas de pele bovina. Segundo o artigo GELATINA brasileira vai crescer 20% ao ano (1977) a falta leva a se utilizar ossos como matéria prima, que oferece um subproduto: o fosfato bicálcio, utilizado como suplemento em rações animais.

2.7. Processamento de gelatina de pescado

Com os resíduos do pescado pode-se preparar dois tipos de produto. As bexigas natatórias cozidas em água dão um produto de qualidade muito boa que, depois de clarificado e filtrado recebe o nome de gelatina de pescado, ictiocola ou "colapez". Este produto tem muitas aplicações como colóide protetor na clarificação de bebidas (THORPE, 1962).

O segundo tipo é um produto menos caro usado principalmente como cola líquida. As matérias-primas são as cabeças, a pele e os ossos do bacalhau, de merluza e de outras espécies (THORPE, 1962).

Segundo o procedimento de obtenção da cola de pescado a partir da pele, da cabeça e dos ossos também se pode obter gelatina. As fontes de matéria-prima estão nas fábricas de pescado salgado, enlatado, congelado e de embutidos de peixes (THORPE, 1962; BURGESS et alii, 1971).

A obtenção da gelatina de pescado utilizando resíduos do processamento de pescado pode ser subdividida nas etapas que se seguem.

Trituração:- Os resíduos são passados inicialmente em um triturador e depois sobre uma esteira, para extrair por meio de imãs qualquer objeto metálico que possa existir. Em muitos casos, os resíduos são lavados antes da trituração (THORPE, 1962).

Desengorduramento:- Os resíduos triturados são tratados para retirada da gordura. Há três métodos para este fim: 1. aquecendo os resíduos com água em um tanque; 2. aquecendo os resíduos com água em um digestor sob pressão; 3. utilizando solventes. Pelo primeiro destes métodos, a gordura extraída é de uso restrito, tem boa cor e encontra utilização na fabricação de sabão. O segundo processo extrai mais gordura mas também certa quantidade de gelatina. O processo de extração por solventes remove praticamente toda a gordura sem prejudicar o material para fabricar gelatina e é o mais usado nas fábricas modernas. Os solventes usuais são a benzina ou o benzol e o tricloroetileno. A presença de água não impede a extração da gordura e não causa perda de gelatina, especialmente se o solvente tem um baixo ponto de ebulição. Pela formação de uma mistura azeotrópica, o solvente arrasta a água contida no resíduo e a mistura é passada após ser condensada, num separador que permite ao solvente ser recuperado e devolvido ao tanque de armazenamento e daí automaticamente ao extrator. O resíduo depois é lavado algumas vezes com o solvente, para remoção da gordura aderida. A operação demora aproximadamente 12 horas. A gordura obtida é colorida e é comercialmente conhecida como "benzina de resíduos gordurosos". É purificada se necessário, em barris por ação de água quente. Contém quase 98% de matéria gordurosa e é usada para fabricação de sabões, de velas, de glicerina e eventualmente é empregada no preparo de margarina. O método por solventes comprova maior

eficiência e economia na produção em grande escala, mas quando a fabricação é intermitente e as etapas pequenas, então é recomendável a adoção do método por vapor (THORPE, 1962; SMITH; 1943).

Maceração inicial:- É uma alcalinização da matéria-prima que tem por objetivo solubilizar impurezas (BRODY, 1965). A introdução de soda cáustica, ou bissulfito de sódio leva a um entumescimento das fibras do colágeno na hidrólise (SMITH, 1943). É sempre necessário submeter o resíduo à ação da solução de soda cáustica para provocar a desintegração dos albuminóides contidos no resíduo (ULLMANN, 1931). A diferença observada no entumescimento das fibras do colágeno tratadas com soluções de soda cáustica e hidróxido de cálcio é devida à diferença de valência (SMITH, 1943). O resíduo desengordurado deve ser colocado em maceração por 6 a 8 horas em solução alcalina muito diluída (BRODY, 1965). O tratamento alcalino brando libera todas as bases voláteis que são os agentes causadores dos odores característicos da gelatina de pescado (BRODY, 1965).

Maceração final:- É a operação que consiste em se tratar o resíduo com um ácido apropriado para dissolver parte dos sólidos contidos no resíduo (BRODY, 1965). A maceração é feita geralmente, com ácido clorídrico diluído. Muitas vezes se tem proposto substituir este ácido por outros com o objetivo de se obter maior rendimento e melhor qualidade da gelatina sem deterioração, pois o ácido

clorídrico é empregado em estado muito diluído. A temperatura da água empregada na diluição do ácido, o grau de trituração do resíduo e a duração da maceração podem influir no produto (TRESSLER, 1960). Particularmente no verão e em grandes tanques de maceração, pode ocorrer a ação do ácido clorídrico sobre o material, com elevação da temperatura levando a perdas consideráveis. As grandes instalações realizam a maceração com utilização do ácido clorídrico a baixa temperatura, em instalações de refrigeração artificial (ULLMANN, 1931). Como substitutos do ácido clorídrico na maceração dos materiais tem-se proposto principalmente o ácido fosfórico e o ácido sulfuroso. O primeiro apresenta ação lenta sobre o resíduo. Maior interesse tem merecido o ácido sulfuroso pois opera como desinfetante e descolorante, levando a se esperar um produto incolor e inodoro (ULLMANN, 1931). As concentrações ácida e alcalina devem ser equivalentes. O tratamento ácido remove as bases liberadas. Este processo também confere um gel forte ao produto final desde que as albuminas sejam recuperadas (BRODY, 1965).

Lavagem:- Depois do tratamento ácido, o material é lavado cuidadosamente com água. O resíduo está agora pronto para a extração da gelatina (BRODY, 1965).

Extração:- O resíduo pode ser cozido diretamente ou em recipientes com serpentinas de vapor. A maneira mais simples é cozinhar com água em caldeiras de ferro ou cobre até se formar uma pasta suficientemente forte para que

após resfriamento, dê uma gelatina bastante sólida. É preciso conservar os resíduos cozidos um tempo suficiente à temperatura próxima da ebulição, para produzir a transformação do colágeno em gelatina. As indústrias que dispõem de uma instalação de vapor usam caldeiras de cocção com paredes duplas ou com serpentinas de vapor no interior, ou ainda tanques de madeira com serpentina de ferro ou cobre (ULLMANN, 1931). O cozimento é efetuado por aproximadamente 8 horas. Imediatamente depois deste primeiro período, o extrato é retirado e o estoque parcialmente extraído é outra vez coberto com água e é cozido novamente a temperatura um pouco maior do que a do período prévio. Depois o extrato é retirado novamente. Este segundo período é mais fraco em força geleificante e dependendo da condição do material já extraído duas vezes, poderia se fazer um terceiro período. O estoque cozido esgotado é seco ou usado como suplemento para alimentação de aves ou como fertilizantes, ou ainda é adicionado ao novo grupo de estoque fresco (BRODY, 1965; GILLIES, 1975).

Filtração e Clarificação:- Esta etapa na fabricação da gelatina é muito importante, pois neste processo se eliminam a maior parte dos materiais suspensos. Na filtração se empregam tecidos adequados (THORPE, 1962), dependendo do grau de impurezas durante a fabricação e da sua depuração, pois no correr do processamento a gelatina tem uma cor amarelada. O agente de branqueamento mais usado é o ácido sulfuroso. Os caldos da gelatina podem-se tur-

var devido à presença de corpos estranhos em suspensão. O menos aconselhável, mas o mais empregado dos clarificantes é a solução de sulfato de alumínio, que tem utilidade para endurecer as capas gelatinosas nos testes fotográficos, tornando-se mais resistentes à água e ações mecânicas. Quanto às gelatinas ou colas, estas passam a absorver menos água, ter menor adesão e a gelatina fica mais rígida. Outro método consiste no emprego de albumina de ovos de galinha ou albumina de sangue. Para se obter gelatina incolor é aplicável só a albumina de ovo. Ela coagula em soluções quentes e arrasta ao fundo as substâncias impuras. Para caldos fracamente ácidos podem-se obter bons resultados com o fosfato monocálcico, que tem baixo custo (ULLMANN, 1931; STANSBY, 1976).

Concentração:- Na indústria, os evaporadores abertos expostos à pressão atmosférica tem sido substituídos por evaporadores a vácuo, empregados para concentrar o material, que poderia reduzir ou eliminar a espuma durante a evaporação e assim se processa a temperatura menor e por tempo mais curto (BRODY, 1965). A concentração é medida por meio de um gelômetro, ou seja, areômetro de Sühr, que consiste de um areômetro com termômetro para correção do conteúdo em gelatina referente a uma temperatura de 75°C (NORMAN, 1982; ULLMANN, 1931).

Produto final:- Uma gelatina sólida é produto de secagem; a gelatina em pó é obtida em um pulverizador (THORPE, 1962). A gelatina pode ser obtida em ambas as formas, em

pó ou em folhas. Em ambos os casos, o produto deve ser empacotado de maneira que elimine o ar e a umidade, pois esta causa a formação de grumos em pó (HERSCHDOERFER, 1972). A gelatina moída finamente dissolve mais rapidamente particularmente a temperaturas abaixo da ebulição (70 a 80°C) mas o excessivo refinamento causará aglomeração e aglutinação na estocagem (SIMÃO, 1977).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Matéria-prima

A pele e os ossos utilizados para a extração da gelatina foram obtidos do resíduo do processamento da sardinha (*Sardinella brasiliensis*, Steindachner 1879), como colaboração da Cooperativa Mista de Pesca Nipo-Brasileira, localizada no município de Guarujá, Estado de São Paulo, em cujo laboratório de Controle de Qualidade foi realizado parte deste trabalho.

Os resíduos foram coletados da linha de processamento para sardinha anchovada¹, colocados em recipientes e transportados aos laboratórios do Departamento de Tecnologia Rural da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, em Piracicaba.

¹ Sardinha anchovada, produto obtido a partir de matéria-prima inteira colocada em tanques com sal, que permanece imersa na salmoura por várias semanas e a seguir recebe o acabamento com retirada da pele e ossos, sendo a seguir os filés enlatados em óleo comestível.

3.1.2. Gelatina

A gelatina analisada foi obtida conforme o descrito em Métodos, no item 3.2.6.2.5. As análises efetuadas na gelatina estão descritas nos itens 3.2.3, 3.2.4.2., 3.2.4.3, 3.2.4.4 e 3.2.5.

A gelatina comercial, marca Leiner Brasil foi utilizada para comparação em textura com a gelatina de pescado e analisada conforme descrito em 3.2.4.3.

3.1.3. Material residual

O material residual obtido conforme descrito em Métodos, no item 3.2.6.2.5 foi analisado conforme descrito em 3.2.5.

3.2. Métodos

3.2.1. Cálculo do rendimento da matéria-prima

Pesou-se os ossos e a pele das sardinhas, determinando-se o rendimento em relação ao peso do pescado inteiro.

3.2.2. Cálculo do rendimento do produto final

Para determinar o rendimento do produto, relacionou-se o peso de gelatina produzida após três ex-

trações conforme os parâmetros finais escolhidos, com o peso da matéria-prima utilizada.

3.2.3. Características organolépticas

Verificou-se, por observação visual a cor e a textura e por sensação olfativa o aroma da matéria-prima e do produto final.

3.2.4. Análises físicas

3.2.4.1. pH

Mediu-se o pH por meio de um potenciômetro digital, com aproximação de 0,1, aferido com solução-tampão a 6,8, com faixa de pH de 0,0 a 14,0. Esta análise foi feita na matéria-prima seca, nas etapas de maceração inicial e final e na extração, durante o experimento 3, descrito no item 3.2.6.2.3.

3.2.4.2. Viscosidade

A medida da viscosidade foi feita a diferentes concentrações do produto final em água, utilizando um viscosímetro rotacional Brookfield Modelo LV.

As concentrações utilizadas foram determinadas com o seguinte procedimento:

a. determinação do peso A de uma amostra em solução em

placa de Petri;

- b. permanência em estufa a 110°C até peso constante, e determinação do peso A' da amostra seca, após resfriamento.

$$\text{concentração} = \frac{A'}{A} \times 100$$

Para cada concentração obtida foi feita a leitura no viscosímetro e os resultados apresentados em centipoises.

3.2.4.3. Textura

Foi feita a avaliação da textura do gel, preparando a gelatina a partir de 20 g da amostra e diluindo-a em 500 ml de água a 80°C. Completou-se a 1000 ml com água a temperatura ambiente e submeteu-se a gelatina a refrigeração por três horas. A textura foi avaliada utilizando-se um penetrômetro universal Helran Helnor com cone de alumínio pesando 50 g, ângulo de abertura 80° e temperatura da amostra 15°C. Os resultados estão apresentados em milímetros (CAMPOS; 1983).

3.2.4.4. Granulação

Para caracterizar a granulação da matéria-prima triturada e seca e do produto final, foi utilizado um jogo de peneiras de cobre.

3.2.5. Análises químicas

A matéria-prima, o produto e o material residual, foram analisados para determinar a sua composição química.

3.2.5.1. Umidade

Determinada pelo método gravimétrico, em estufa a 110°C até obtenção de peso constante, segundo AOAC (1975).

3.2.5.2. Proteína bruta

Determinada pelo método semi-micro-Kjeldahl, usando o fator de conversão 6,25 para a matéria-prima e o material residual e 5,55 para a gelatina, segundo AOAC (1975) e REGENSTEIN & REGENSTEIN (1984).

3.2.5.3. Lipídeos

Determinados como lipídeos totais, pelo método gravimétrico, usando um extrator de Soxhlet, segundo AOAC (1975).

3.2.5.4. Cinza

Determinada pelo método gravimétrico, através da combustão da amostra a 550°C, segundo AOAC (1975).

3.2.6. Processamento da gelatina de pescado

3.2.6.1. Metodologia básica de obtenção da gelatina

3.2.6.1.1. Lavagem da matéria-prima

O resíduo foi lavado manualmente em um tanque contendo água corrente, para eliminar sujidades e a seguir foi drenado em escorredor. Partiu-se de diferentes quantidades de matéria prima conforme representado nos fluxogramas.

3.2.6.1.2. Secagem

O resíduo foi distribuído em bandejas de aço inoxidável a seco em estufa a 35°C, por um período de 8 horas.

3.2.6.1.3. Trituração

O resíduo seco foi triturado em almofariz chegando a uma granulação cuja especificação foi a seguinte: 33,96% ficaram na peneira - mesh 10; 38,30% ficaram na peneira - mesh 30; 27,54% ficaram na peneira - mesh 150 e 0,20% ficaram na peneira - mesh 200.

3.2.6.1.4. Desengorduramento

O desengorduramento foi feito empregando-se três métodos como descrito no item 3.2.6.2.1.

3.2.6.1.5. Maceração inicial

O resíduo seco, triturado e desengordurado foi colocado em becker e coberto com uma solução de hidróxido de sódio de diluição conhecida. A concentração da base e o tempo de maceração foram testados como descrito nos itens 3.2.6.2.2. e 3.2.6.2.3.. A operação foi repetida após lavagem com água corrente (BRODY, 1965).

3.2.6.1.6. Lavagem I

Foi feita manualmente com água corrente à temperatura ambiente para eliminar impurezas após a maceração inicial.

3.2.6.1.7. Maceração final

Após a lavagem, a matéria-prima tratada foi colocada num becker e macerada em uma solução de ácido clorídrico de diluição conhecida. A concentração do ácido e o tempo de maceração foram testados como descrito nos itens 3.2.6.2.2. e 3.2.6.2.3.. A operação foi repetida após lavagem com água corrente (BRODY, 1965).

3.2.6.1.8. Lavagem II

Foi feita manualmente com água corrente à temperatura ambiente para eliminar impurezas após a maceração final.

3.2.6.1.9. Extração

Foi feita em banho-maria com agitação a temperatura de 90°C, durante 2 horas, utilizando o resíduo tratado e colocado em beakers onde se adicionou água. No caso da obtenção do produto final foram utilizadas três extrações sucessivas (BRODY, 1965).

3.2.6.1.10. Filtração

Para as extrações dos experimentos preliminares, utilizou-se tecido de algodão na operação de filtração.

Já na obtenção do produto final, utilizou-se um funil Büchner para filtração a vácuo, com papel de filtro Wathman nº 2, a fim de separar o colágeno diluído das impurezas.

3.2.6.1.11. Concentração

O líquido obtido foi concentrado em banho-maria a uma temperatura de 60°C por um período de 8 horas até uma concentração aproximada de 70 a 75% em peso

total após evaporação.

A concentração foi feita nos experimentos 4 e 5 descritos nos itens 3.2.6.2.4. e 3.2.6.2.5.

3.2.6.1.12. Refrigeração

A seguir, o concentrado foi mantido sob refrigeração até que toda a massa atingisse 4°C.

3.2.6.1.13. Secagem

Procedeu-se à secagem em uma estufa a 60°C por um período de 24 horas, quando se obteve a gelatina por raspagem no recipiente utilizado para secagem.

A secagem foi feita nos experimentos 4 e 5 descritos nos itens 3.2.6.2.4. e 3.2.6.2.5.

3.2.6.1.14. Produto final

Os tipos de produto final obtidos estão descritos no item 3.2.6.2.4.

3.2.6.2. Determinação dos parâmetros mais adequados de processamento

3.2.6.2.1. Experimento 1

Visando obter o melhor método de desengorduramento para a obtenção de gelatina de pescado do resíduo do processamento da sardinha.

Utilizou-se três métodos:

- a. com água quente, permanecendo a matéria-prima por um período de 2 horas a 90°C ;
- b. com solvente a frio colocando as amostras em recipientes feitos de papel de filtro, imersos em éter etílico por um período de 24 horas;
- c. utilizando um extrator de Soxhlet, com benzeno por um período de 6 horas (SMITH, 1943).

Para avaliar a eficiência do desengorduramento, observou-se as formações de gelatina e de espuma após a extração, e a refrigeração.

As variáveis estudadas são mostradas no fluxograma 1.

FLUXOGRAMA 1. Variação na etapa de desengorduramento na extração de gelatina de pescado.

A₁ = desengorduramento com água quente, 90°C, 2h.

A₂ = desengorduramento com éter etílico a frio, 24 h.

A₃ = desengorduramento em extrator Soxhlet, com benzeno, 80°C, 6 h.

* = SMITH (1943); ** = BRODY (1965)

3.2.6.2.2. Experimento 2

Visando determinar as concentrações da base e do ácido mais adequadas para realizar as macerações inicial e final do tratamento da matéria-prima para a obtenção de gelatina de pescado.

Trabalhou-se com concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, para ambas as macerações. Observou-se visualmente a formação do gel após a extração e a refrigeração.

As variáveis estudadas são mostradas no fluxograma 2.

FLUXOGRAMA 2. Variação nas concentrações de hidróxido de sódio e ácido clorídrico das macerações na obtenção de gelatina de pescado.

* Maceração inicial,
T = ambiente,
t = 12 h

B₁ = NaOH 0,1%
B₂ = NaOH 0,5%
B₃ = NaOH 1,0%
B₄ = NaOH 1,5%
B₅ = NaOH 2,0%

Maceração final
T = ambiente,
t = 12 h

C₁ = HCl 0,1%
C₂ = HCl 0,5%
C₃ = HCl 1,0%
C₄ = HCl 1,5%
C₅ = HCl 2,0%

3.2.6.2.3. Experimento 3

Visando obter o tempo mais adequado para realizar as macerações inicial e final do tratamento da matéria-prima para a obtenção de gelatina de pescado. A partir do experimento 3 cada maceração foi repetida uma vez e após cada maceração foi feita uma lavagem com água corrente.

Empregou-se nas macerações, os tempos de 1, 6, 12, 18 e 24 horas, à temperatura ambiente.

A avaliação foi feita medindo-se o rendimento em gelatina, pela relação do peso do produto e da matéria-prima.

As variáveis estudadas são mostradas no fluxograma 3.

FLUXOGRAMA 3. Variação nos tempos das macerações inicial e final na obtenção de gelatina de pescado.

3.2.6.2.4. Experimento 4

Visando obter a forma final mais adequada para a gelatina de pescado obtida à base de resíduo da sardinha.

Comparou-se a gelatina na forma de lâminas e em pó. O produto depois de se submeter à secagem final já forma lâminas. A outra forma foi obtida após trituração das lâminas em um almofariz até obter gelatina em pó cuja especificação granulométrica consta do item 4.3.5. dos resultados.

A avaliação foi feita medindo-se o tempo necessário para dissolução de 2 g do produto em 50 ml de água à temperatura de 80°C. As variáveis estudadas são mostradas no fluxograma 4.

3.2.6.2.5. Processamento final

Depois de estudar as diferentes variáveis apresentadas nos experimentos anteriores, foi elaborado o fluxograma 5 que define a metodologia adequada para obtenção de gelatina de pescado a partir do resíduo do processamento da sardinha, de onde se obteve o produto e o material residual e que está representado no item 4.2.5. dos resultados.

FLUXOGRAMA 4. Variação na forma de apresentação final da gelatina de pescado.

F₁ : lâminas de gelatina, secagem a 60°C e 24 h

F₂ : gelatina em pó

4. RESULTADOS

4.1. Matéria-prima

4.1.1. Características organolépticas

Os ossos e a pele apresentaram as seguintes características:

- aroma característico de pescado anchovado;
- cor marrom amarelada característica de pescado anchovado;
- textura característica de ossos e pele.

4.1.2. Rendimento da matéria-prima

Considerando a sardinha inteira como entrada para a linha de processamento, o rendimento em ossos e pele foi de 11,20%.

4.1.3. Composição química

Os resultados das análises de umidade, pro-

teína bruta, lipídeos e cinza estão na Tabela 4.1.

TABELA 4.1. Composição química do resíduo do processamento da sardinha.

	Amostra úmida g/100 g	Amostra seca g/100 g
Umidade	66,97	-
Proteína bruta (N x 6,25)	15,38	46,56
Lipídeos	10,18	30,84
Cinza	7,47	22,62

4.2. Parâmetros mais adequados de processamento

4.2.1. Experimento 1

Os resultados obtidos para definir o melhor método de desengorduramento são mostrados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2. Formação de espuma e de gelatina segundo os métodos de desengorduramento empregados na obtenção de gelatina de pescado.

Tipo de desengorduramento	Formação de espuma	Formação de gelatina
Água quente	sim	não
Eter etílico a frio	sim	não
Benzeno a quente	não	sim

4.2.2. Experimento 2

Após testar as variáveis para definir as concentrações mais adequadas para as macerações inicial e final, obteve-se os resultados mostrados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3. Observação da formação do gel segundo as diferentes concentrações nas macerações inicial e final, empregados na obtenção de gelatina de pescado.

Concentrações das macerações (%)	Formação do gel*
0,1	muito fraca
0,5	muito fraca
1,0	fraca
1,5	boa
2,0	não formou

* formação do gel após a extração e a refrigeração.

4.2.3. Experimento 3

4.2.3.1. Rendimento em gelatina

Os resultados obtidos para definir o tempo mais adequado para realizar as macerações inicial e final com base no rendimento em gelatina são apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4. Rendimento em gelatina nos diferentes tempos de maceração inicial e final empregados na obtenção de gelatina de pescado.

Tempo em horas de maceração final	Tempo em horas de maceração inicial e respectivos rendimentos em %*				
	1 h	6 h	12 h	18 h	24 h
1 h	7,45	11,48	21,76	26,62	25,98
6 h	9,17	15,51	23,13	28,33	26,66
12 h	9,30	18,44	24,25	27,35	26,34
18 h	10,60	19,45	25,16	27,23	25,92
24 h	10,83	19,37	23,17	25,57	25,96

* Rendimento calculado após maceração inicial dupla, maceração final dupla e uma extração.

Esta Tabela está representada na Figura 1 (tempo de maceração final vs. rendimento) para curvas de maceração inicial.

4.2.3.2. pH

A Tabela 4.5. mostra os valores de pH obtidos nas etapas de processamento da gelatina no experimento 3.

FIGURA 1. Relação entre maceração final e rendimento, para tempos de maceração inicial na obtenção de gelatina de pescado.

Tabela 4.5. Variação do pH nas etapas do processamento de gelatina de pescado.

	Matéria-prima seca	Maceração inicial (média) *	Maceração final (média) *	Extração (média) *
pH	5,8	5,9	2,25	4,5

* A medição foi feita para cada um dos diferentes tratamentos apresentados na Tabela 4.4. Os resultados representam a média dessas medições.

4.2.4. Experimento 4

Os resultados obtidos para definir a forma final mais adequada para gelatina de pescado são mostrados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6. Tempo de dissolução da gelatina em água.

Gelatina	Tempo de dissolução
Em lâmina	67 seg (lenta)
Em pó	38 seg (rápida)

4.2.5. Processamento final

O processamento final da obtenção de gelatina de pescado a base de resíduo do processamento da sardinha é o apresentado no Fluxograma 5.

4.3. Gelatina de pescado

4.3.1. Características organolépticas

O produto final apresentou as seguintes características:

- cor amarela brilhante;
- sem aroma;
- consistência em pó.

4.3.2. Composição química

Os resultados de umidade, proteína, lipídeos e cinza estão na Tabela 4.7.

FLUXOGRAMA 5. Fluxograma final da obtenção de gelatina de pescado a partir de resíduos do processamento da sardinha.

TABELA 4.7. Composição química da gelatina de pescado.

	Amostra úmida g/100 g	Amostra seca g/100 g
Umidade	8,98	-
Proteína bruta (N x 5,55)	78,34	86,06
Lipídeos	2,36	2,59
Cinza	10,32	11,35

4.3.3. Rendimento em gelatina

O rendimento final em gelatina, após três extrações sucessivas, é mostrado na Tabela 4.8.

TABELA 4.8. Rendimento final em gelatina de pescado obtida a partir de resíduo do processamento da sardinha.

Extrações	rendimento em gelatina (%)	rendimento das extrações (%)
1ª	28,33	59,17
2ª	13,14	27,44
3ª	6,41	13,39
Total	47,88	100,00

4.3.4. Viscosidade

A viscosidade da gelatina, a diferentes concentrações é indicada na Tabela 4.9.

TABELA 4.9. Viscosidade apresentada pela gelatina de pescado em relação à concentração da mesma.

Concentração (%)	Viscosidade (cp)
1,31	2,60
1,42	2,70
1,75	2,78
2,42	2,90
3,40	3,18
4,15	3,45

4.3.5. Textura

A gelatina de pescado apresentou uma consistência de 25,4 mm de penetração do cone, e a gelatina comercial usada como comparação apresentou 21,6 mm de penetração do cone.

4.3.6. Granulação

A granulação da gelatina em pó obtida como produto final tem as seguintes características: 1,02% ficaram na peneira-mesh 20; 41,14% ficaram na peneira-mesh 48; 32,99% ficaram na peneira-mesh 80; 16,78% ficaram na peneira-mesh 150; e 8,07% ficaram na peneira-mesh 200.

4.4. Material residual

4.4.1. Composição química

Os resultados de umidade, proteína, lipídeos e cinza do material residual estão apresentados na Tabela 4.10.

TABELA 4.10. Composição química do material residual após as etapas de obtenção da gelatina de pescado.

	Amostra úmida g/100 g	Amostra seca g/100 g
Umidade	72,95	-
Proteína bruta (N x 6,25)	3,49	12,92
Lipídeos	0,13	0,49
Cinza	23,43	86,59

5. DISCUSSÃO

Os parâmetros testados para se chegar ao produto final foram baseados em vários autores. Assim, a etapa de desengorduramento foi feita com utilização de água quente conforme recomendações de SMITH (1943) para fabricação em pequena escala, com solvente, o benzeno, citado por THORPE (1962), como de bom desempenho e finalmente com éter etílico a frio, como outra variável que não envolvendo o calor, simplificaria a produção industrial.

Os resultados da Tabela 4.1., referentes à composição química da matéria-prima mostram que o teor de lipídeos chega a 30,82 g/100 g na amostra seca, o qual segundo SMITH (1943), influi negativamente na qualidade da gelatina a se obter. Em geral, a quantidade de gordura subcutânea da sardinha é elevada e esta espécie é classificada como peixe gorduroso.

Na Tabela 4.2. que mostra os diferentes tipos de desengorduramento aplicados na matéria-prima, a formação de espuma na extração foi utilizada como indicador da presença de gordura na gelatina. Assim, o método

de desengorduramento com utilização de água quente levou a alta perda de colágeno na água eliminada além da formação de espuma, o que também foi observado no desengorduramento com solvente a frio. A matéria-prima desengordurada pelo método de Soxhlet e utilização do benzeno, não formou espuma no momento da extração da gelatina o que indicou eliminação da gordura suficiente para se obter o produto.

A formação de gel no caso de desengorduramento com água quente não ocorreu porque o material a se gelatinizar foi arrastado e a gordura não extraída influi negativamente na formação do gel. O mesmo aconteceu no desengorduramento com solvente a frio pois a extração de gordura foi mínima. O método Soxhlet permitiu a extração de gordura com perda mínima de colágeno uma vez que há formação de gel no produto final.

Pela Tabela 4.7. pode-se verificar que a gelatina apresentou 2,36 g/100 g de lipídeos e portanto em relação à quantidade existente no resíduo, houve um desengorduramento de 92,35%.

No entanto, a gelatina comercial em pó, apresenta, como pode ser visto na Tabela 1.5. apenas 0,1 g/100 g de lipídeos. No presente estudo não se pretendeu chegar ao máximo de adequação, de cada etapa, mas sim buscou-se a fixação dos parâmetros para as diferentes etapas, considerando que ainda não há a produção no Brasil

da gelatina de pescado em escala comercial.

BRODY (1965) & TRESSLER (1960) recomendam para a maceração o tratamento da matéria-prima com soluções muito diluídas de soda cáustica e de ácido clorídrico, sem no entanto, especificar a concentração. BRODY (1965) diz que as concentrações alcalina e ácida devem ser equivalentes. A Tabela 4.3. mostra que a intensidade de gel formado aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração das macerações inicial e final, de 0,1 até 1,5%. Para a concentração de 2,0% não se obteve formação de gel o que permite supor que a proteína foi desnaturada a concentração superior a 1,5%. Elegeu-se portanto, a concentração de 1,5% para as macerações inicial e final. Segundo BRODY (1965), a etapa de maceração é fundamental para a formação de um gel forte e por isso definiu-se as concentrações da base e do ácido através da observação do gel formado.

Definir o tempo das macerações adquiriu importância devida à informação de TRESSLER (1960), de que a duração da maceração influi no produto e porque os autores tem diferentes opiniões quanto a esse parâmetro. BRODY (1965) afirma que esse tempo não deve exceder 6 a 8 horas, mas ULLMANN (1931) diz que as macerações devem durar várias semanas. A Tabela 4.4. mostra o rendimento em gelatina para diferentes tempos das macerações inicial e final, conforme distribuição vista no fluxograma 3. Analisando os resultados, pode-se concluir que com uma ma-

maceração inicial curta os rendimentos são baixos. Conforme o tempo da maceração inicial aumenta, os rendimentos aumentam. No entanto, observando os tempos da maceração final, vê-se que estes não são equivalentes aos tempos da maceração inicial, pois o melhor rendimento conseguido para a maceração inicial foi de 18 horas, ao passo que a maceração final de melhor rendimento foi a de 6 horas. A Figura 1 permite a visualização das curvas de maceração inicial e o ponto de maior rendimento para as macerações combinadas. Convém considerar que devido a necessidade de fixar o tempo, escolheu-se 18 h e 6 h para ambas as macerações, mas outras combinações deram rendimentos muito semelhantes aos 28,33%, porém exigem mais tempo, como, por exemplo 18 h e 12 h e 18 h e 18 h.

Durante o experimento para definir os tempos de maceração foi também medido o pH com as finalidades de acompanhar algumas etapas do processamento e obter o pH da gelatina, conforme Tabela 4.5. SMITH (1943) explica que o entumescimento da osseína ocorre a pH 5,5 a 6,5. A osseína é o principal constituinte do osso da sardinha que está presente em proporção maior do que na pele, segundo SANCHEZ & LAM (1970).

A partir do Experimento 3, cada maceração foi repetida uma vez e após cada maceração foi feita uma lavagem com água corrente, conforme recomendado por BRODY (1965).

A facilidade para dissolução em água apresentada pelo produto final foi utilizada para definir a forma mais adequada para a gelatina de pescado; a gelatina em pó por ter uma superfície de contato maior se diluiu mais rapidamente do que a gelatina em lâminas, conforme se vê na Tabela 4.6. HERSCHDOERFER (1972), diz que a gelatina é bem recebida pelo consumidor em ambas as formas: em pó ou em lâminas, não sendo portanto um parâmetro de importância fundamental. Mas, para efeito de armazenamento do produto, a forma em pó exige melhores condições da embalagem para evitar aglutinação conforme explica SIMÃO (1977).

Com relação às características apresentadas pelo produto final, pode-se supor que a cor branca amarelada brilhante ocorre porque, segundo SANCHEZ & LAM (1970), a proporção de ossos é maior do que a de pele. Se ocorresse o contrário, ou seja a proporção de pele maior, a cor seria escura, como afirma SMITH (1943) em análise de caracterização de gelatinas. Este autor afirma também que uma gelatina de boa qualidade não deverá possuir aroma desagradável. A gelatina de pescado também não tem aroma desagradável.

Analisando a Tabela 4.7. sobre a composição química da gelatina, a umidade do produto de 8,98 g/100 g está compatível com a apresentada na gelatina comercial da Tabela 1.5. A porcentagem de proteína de 78,34 g/100 g está em conformidade com os dados apresentados

na Tabela 1.5., considerando a presença de teores maiores de lipídeos e cinza na gelatina de pescado. Com relação aos lipídeos já se discutiu a presença deles na gelatina. O teor elevado de zinco ainda presente no produto ocorreu devido a um provável arraste dos minerais durante o processamento, o que poderia ser minimizado com uma lavagem em tanques com água corrente da matéria prima, uma vez que esta provém da linha anchovagem e portanto recebe cloreto de sódio no processamento. Além disso, uma remoção do fosfato de cálcio do resíduo utilizando ácido fosfórico ou ácido clorídrico e sulfúrico, segundo recomendam WINTON & WINTON (1949) colaboraria para diminuir o teor de cinza final da gelatina. Outra possibilidade é a precipitação da gelatina filtrada com fosfato de alumínio, o que arrastaria as impurezas, conforme estudado por ULLMANN (1931) e STANSBY (1976).

O rendimento final em gelatina é mostrado na Tabela 4.8. Na primeira extração obteve-se mais da metade da gelatina e na terceira extração a matéria-prima estava praticamente esgotada não sendo interessante se fazer uma quarta extração. O rendimento após as 3 extrações e que foi de 47,88% em gelatina a partir do resíduo seco pode ser considerado alto. O cálculo do rendimento da matéria-prima levou a 11,20%, então temos rendimento em gelatina de 1,32% em relação à sardinha.

A Tabela 4.9. mostra a viscosidade final apresentada pela gelatina de pescado, conforme a concen-

tração da mesma. Os valores encontrados de 2,60 a 3,45 estão na faixa esperada para gelatinas dos tipos A e B, de 2,0 a 3,5 e de 2,0 a 7,5, respectivamente, conforme JOHNSON & PETERSON (1974).

O gel apresentado pelo produto após dissolução em água, preparado da mesma forma que a gelatina de tipo comercial, apresenta uma textura menos rígida, de 25,4 mm de penetração, quando a comercial apresentou 21,6 mm, evidenciada pela maior profundidade de penetração do cone na amostra. Pode-se afirmar que a gelatina de pescado mostra uma força de gel dentro da faixa indicada para gelatinas de tipo A e B, de 7,5 a 30,0 mm e de 7,5 a 27,5 mm de penetração do cone, respectivamente, segundo JOHNSON & PETERSON (1974).

A Tabela 4.10 mostra a composição química do material residual após as etapas de obtenção da gelatina de pescado. Os teores de proteína, lipídeos e cinza presentes na amostra seca, são 12,92, 0,49 e 86,59 g/100 g, respectivamente. Depois do processamento a fração lipídica ficou praticamente esgotada, e a quantidade de cinza mostra que a maior parte dela está presente no material residual, o qual pode ser utilizado como suplemento para alimentação de aves ou como fertilizante, segundo BRODY (1965) e GILLIES (1975).

6. CONCLUSÕES

1. É possível obter gelatina de resíduo de sardinha com rendimento de 47,88%.

2. A gelatina obtida apresentou as seguintes características:

- cor amarelada, brilhante;
- ausência de aroma;
- em forma de pó;
- 8,98% de umidade;
- 78,34% de proteína;
- 2,36% de lipídeos; e
- 10,32% de cinza;
- viscosidade: 2,60 a 3,45 cp;
- força do gel: 21,6 mm
- pH = 4,5.

3. Nas condições do presente trabalho o melhor desengorduramento a se empregar para este produto é o que utiliza o benzeno como solvente em extrator de Soxhlet.

4. A melhor concentração para a fase de

maceração é 1,5% para o hidróxido de sódio e para o ácido clorídrico.

5. Os tempos de 18 h e de 6 h para as macerações inicial e final, respectivamente, levam ao maior rendimento.

6. Com 3 extrações se obtém o rendimento máximo, praticamente 40% maior, do que o obtido com apenas uma extração.

7. A apresentação da gelatina na forma de pó, é a adotada pela maior facilidade para dissolução em água do produto final.

8. O material residual na base seca contém 12,92% de proteína, 0,49% de lipídeos e 86,59% de cinza, podendo ser aproveitado como suplemento para rações animais.

9. O rendimento em gelatina é de 1,32% em relação ao peso da sardinha inteira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the AOAC. 12 ed. Washington, AOAC, 1975. 1019 p.
- BAILEY, A.J. The chemistry of intramolecular collagen.
In: BAILEY, A.J., ed. Recent advances in the chemistry of meat. London, Royal Society of Chemistry, 1984. p. 22-40.
- BERGER, J.; GROTH, E.; VERRONE, N.V.M.A.; GALLO, J. Proteína concentrada de peixe (FPC) pré-projeto. São Paulo, Comissão Interestadual da Bacia Paraná-Uruguai, 1968. 99 p.
- BORGSTROM, G. Fish as food. New York, Academic Press, 1975. v. 3, p. 411-43.
- BRODY, J. Fishery by-products technology. Westport, AVI Publishing, 1965. 232 p.
- BROX, W. & GABLER, W. Soft gelatin capsules. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Redbourne, 10(3): 69-76. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 105(20):381, Nov. 1986. [116937b]

- BURGESS, G.H.O.; CUTTING, C.L.; LOVERN, J.A.; WATERMAN, J.J. El pescado y las industrias derivadas de la pesca. Zaragoza, Acríbia. 1971. 392 p.
- CAMPOS, S.D.S. Reologia de alimentos e bebidas. In: MORI, E.E.M. et al. Métodos sensoriais e físicos para avaliação de alimentos e bebidas = princípios e aplicações. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1983.
- CARVALHO, F.C. de; GIULIETTI, N.; CARMO, M.A. do. Estacionalidade na produção e comercialização de sardinhas no estado de São Paulo. In: Seminários Alternativas de Desenvolvimento: Pesca, Coleta e Cultivo, 7, São Paulo, 1977. Anais. São Paulo, Secretaria de Economia e Planejamento, 1977. p. 111-6.
- COMPANHIA DE ENTREPOSTOS E ARMAZÊNS GERAIS DE SÃO PAULO/CEAGESP. Boletim anual 1986. Dados Estatísticos relativos aos produtos hortigranjeiros e pescados afluídos ao entreposto terminal de São Paulo. São Paulo, 1987. 65 p.
- COT, J.; ARAMON, C.; BAUCCELLS, M.; LACORT, G.; ROURA, M. Waste processing, in the tannery: production of gelatin, reconstituted collagen and glue from chrome-tanned leather splits and trimmings subjected to a modified detanning process. Ger. DE 3: 445,237. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 105:(14):108, Oct. 1986. [17844410].

ESKIN, N.A.M.; HENDERSON, H.M.; TOWNSEND, R.J. Biochemistry of foods. New York, Academic Press, 1971. p. 199.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Agricultural Research Service. Composition of foods: raw, processed, prepared. Washington, 1975. 190 p.

GELATINA brasileira vai crescer 20% ao ano. Química e derivados, São Paulo, 131: 36-40, abr. 1977.

GILLIES, M.T. Fish and shell-fish processing. Park Ridge, Noyes Data Corporation, 1975. 338 p.

GRAHAM, H.; NOVAK, A.F.; RAO, R.R.; SMITH, D.A. Food colloids. Westport, Avi Publishing, 1977. 558 p.

GRANER, M. Processamento e conservação de produtos de origem animal - carnes vermelhas e produtos avícolas. In: CAMARGO, R. de et alii. Tecnologia dos produtos agropecuários - alimentos. São Paulo, Nobel 1986. Cap. 9, p. 137-64.

GURGEL, J.J.S. & FREITAS, J.V.F. Aproveitamento final do pescado dos açudes do nordeste brasileiro após beneficiamento. Boletim Técnico DNOCS, Fortaleza, 31(1):36-44, jan.-jun. 1973.

HAMM, R. The water inhibing power of foods. In: Recent advances in food science, Biochemistry and biophysics in food research. London, Butterworths, 1963. 3. p. 222.

- HAUROWITZ, F. Química y función de las proteínas. Barcelona, Omega, 1969. p. 227-38.
- HERSCHDOERFER, S.M. Quality control in the food industry. New York, Academic Press, v. 3, 1972. p. 276.
- HOOD, L.F. & ZALL, R.R. Recovery, utilization and treatment of seafood processing wastes. In: Advances in fish science and technology, Farnham Royal, Fishing News Books. 1980. p. 355-61.
- HORISBERGER, M. Lessons from the past for better future utilization of fish resources. In: Nestlé Products Technical Assistance. Nestlé Research News 1978/79. Laussane, 1979. p. 41-9.
- HUSZKA, T.; SAROSI, H.; POLAK, A.; KARDOS, E. Edible gelatin produced by a chemical and mechanical processing method. Hungarian Teljes, Budapest, 38: 241. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 105(19): 618, Nov., 1986. [170950p].
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA/IBGE. Anuário estatístico do Brasil - 1985. Rio de Janeiro, 1986. v. 46, p. 376-88.
- ISEKAWA, H. Vinil polymers. Japanese Kokai Tokyo Koho, Tokyo, 61: 141, 704. Apud. Chemical Abstracts, Columbus, 105(20):14, Nov., 1986. [173273f].

- ITÔ, Y.; SANCHEZ, L.; SILVA, D.R. da. Seasonal variation of the chemical composition of sardine (*Sardinella aurita* Cuvier & Valenciennes, 1847). Contribuições do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Série Tecnologia, São Paulo (6): 1-8, 1969.
- JOHNSON, A.H. & PETERSON, M.S. Enciclopedia of food technology and food science series. Westport, Avi Publishing, 1974. v. 2, p. 476.
- JONES, K.W. Collagen properties in processed meats. In: Processed meat Industries Resources Conferences. Washington, AMI, 1984. p. 18-28.
- LAUBIER, L. Aquaculture: biological aspects and economic considerations. In: Nestlé Products Technical Assistance. Nestlé research news 1978/79. Laussane, 1979. p. 25-39.
- LEE, F.A. Basic food chemistry. Westport, Avi Publishing, 1975. p. 361.
- LEHNINGER, A.L. Bioquímica. São Paulo, Edgard Blücher, 1980. v. 1., p. 39-145.
- LISTON, J. Avanços recentes na tecnologia de pescados para melhor aproveitamento de espécies industrializadas de baixo valor comercial. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 53:1-20, 1977.

- LOVE, R.M. Biological factors affecting processing and utilization. In: CONNEL, J.J., ed. Advances in fish science and technology. Farnham Royal, Fishing News Books, 1980. p. 133.
- MATSUURA, Y. O ciclo de vida da sardinha verdadeira. Introdução à Oceanografia Pesqueira. Separata INCT do Instituto Oceanográfico, São Paulo, 4:18, 1977.
- MORAIS, C. & MARTINS, J. Considerações sobre o aproveitamento de sobras de industrialização de pescado na elaboração de produtos alimentícios. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 18(3):253-81, 1981.
- NORMAN, A. & ELLIS, R.F. New plant produces gelatin continuously on multi-stage line. Food Processing, Chicago, 43(9): 78, Aug. 1982.
- ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. Multilingual dictionary of fish and fish products. Farnham Royal, Fishing News Books, 1978. 430 p.
- PEREIRA, L.; CAMPOS, S.D.S. de; MORAIS, C.; FIGUEIREDO, I.B.; AGUIRRE, J.M. O uso de farinha de pescado-milho em formulações de produtos para consumo humano. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 15(4): 395-406, 1981.

- PRENTICE H., C. Estudio comparativo de la obtención de cola de pescado a base de huesos de merluza (*Merluccius gayii peruanus*) y cartílagos de tollo (*Mustelus* sp). La Molina, 1979. 115 p. [Graduação - Universidade Nacional Agraria]
- PRICE, J.F. & SCHWEIGERT, B.S. The science of meat and meat products. 2 ed. San Francisco, W.H. Freeman, 1971. p. 591.
- REGENSTEIN, J.M. & REGENSTEIN, C.E. Food protein chemistry. Orlando, Academic Press, 1984. p. 280.
- SANCHEZ, J. & LAM, R. Algunas características físicas y químicas de las principales especies para consumo humano y sus rendimientos en productos pesqueros, en el Perú. Callao Instituto del Mar del Perú, 1970. (IMARPE, 33).
- SIMÃO, A.M. Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico. São Paulo, 1977. 387 p. [Mestrado - Universidade de São Paulo].
- SMITH, P. Glue and gelatin. Brooklyn, Chemical Publishing, 1943. 325 p.
- STANSBY, M. Industrial fishery technology. Huntington, Robert E. Krieger Publishing, 1976. 415 p.
- SYME, J.D. El pescado y su inspección. Zaragoza, Acribia, 1969. 251 p.

TENUTA Filho, A. Caracterização nutricional e funcional da proteína recuperada de cefalotórax de camarão rosa e estudo do aproveitamento do produto residual. São Paulo, 1983. 79 p. [Doutorado - Universidade de São Paulo].

THORPE, J. Thorpe's dictionary of applied chemistry. Long Mans, 1962. v. 2, 5, 6, p. 26-7, 504-10, 21-30.

TIEMSTRA, P.J. Degradation of gelatin. Food Technology, Chicago, 22(9): 101, Sept. 1968.

TRESSLER, D. Marine products of commerce. New York, Reinhold Publishing, 1960. p. 524-38.

ULLMANN, F. Enciclopédia de química industrial. Barcelona, Gustavo Gili, 1931. Sec. 3, 354-78.

VIERA-GALLO, J.A. The right to food, a contribution to peace. s.l. World Food Day. Food and Agricultural Organization of the United Nations. 1986. 13 p.

VYSOTSKAYA, L.E.; GREN, A.I.; MIKHAILOVA, T.V.; KARDAEVA, T.V. Aminoacid composition of stocks (of different origin). Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Pishchevaya Tekhnologiya, Krasnodar, 51-2 (Russ.). Apud Chemical Abstracts, Columbus, 103 (15): 600, Oct. 1985. [121910a].

WINTON, A.L. & WINTON, K.B. The structure and composition of foods. New York, John Wiley & Sons, 1949. p. 401.

WOFFORD, M. Gelatinous food product stabilizer. U.S.US
4: 588, 603. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 105
(3): 557, Jul. 1986. [23353t].