



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

# *Bacalhau Salgado Seco: Influência da Demolha e do Tratamento Culinário na sua Qualidade*

---

*Susana Maria Neves Serra Gonçalves*

**Maio de 2011**

## **JURI**

PRESIDENTE: Professora Doutora Benilde Mendes

VOGAL: Doutora Maria Leonor Nunes

VOGAL: Professora Doutora Ana Lúcia Leitão

VOGAL: Doutora Cláudia Isabel Afonso





FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

# *Bacalhau Salgado Seco: Influência da Demolha e do Tratamento Culinário na sua Qualidade*

---

*Susana Maria Neves Serra Gonçalves*

**Maio de 2011**

ORIENTADORA: Professora Doutora Ana Lúcia Leitão

CO-ORIENTADORA: Doutora Cláudia Isabel Afonso

*Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia e Segurança Alimentar.*



Copyright © Susana Maria Neves Serra Gonçalves, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## AGRADECIMENTOS

Para a realização desta dissertação foi de grande importância todo o apoio que recebi por parte daqueles que me rodearam.

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Ana Lúcia Leitão as suas aulas onde transmitiu de forma exemplar e generosa os seus conhecimentos e incutiu motivação que muito me marcaram na realização deste mestrado. A minha profunda gratidão pela amizade, incentivo contínuo, apoio incansável, pelo seu muito particular positivismo e pelas revisões rápidas e eficientes.

À Professora Doutora Benilde Mendes quero agradecer o ensejo de frequentar este mestrado, que se revelou de grande valia para o meu crescimento intelectual, científico e profissional. Agradeço também pelos conhecimentos e experiência que me transmitiu durante este mestrado e por toda a disponibilidade que sempre demonstrou.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia/Universidade Nova de Lisboa por ter aceite a minha candidatura a mestrado.

À Doutora Cláudia Afonso agradeço, com toda a minha estima e profundo reconhecimento, a amizade, incentivo contínuo e rigor científico, que constituíram uma preciosa ajuda ao desenvolvimento do trabalho e que contribuíram de forma decisiva para a conclusão deste projecto.

À Eng.ª Maria Leonor Nunes quero agradecer, não só por ter me proporcionado a possibilidade do trabalho laboratorial ser realizado na unidade na qual é coordenadora, mas também pelo apoio diligente, distinto profissionalismo e por todos os relevantes ensinamentos que me transmitiu ao longo destes últimos anos.

Estou reconhecida à Unidade de Valorização das Pescas e da Aquicultura, por me ter aceite e providenciado tudo o necessário para a execução e conclusão dos objectivos do presente trabalho, bem como a todos os meus colegas pelo apoio e simpatia. Referencio, em particular, a Dr.ª Fernanda Martins, a Lena Lourenço, a Margarida Muro, a Fernanda Queirós, o Carlos Cardoso e a Cristina Ramos pela ajuda preciosa, pela atenção, pela amizade e pelos conhecimentos e experiência que me disponibilizaram.

Aos meus amigos, compadres e queridos afilhados (*“Vocês sabem muito bem quem são!”*) agradeço pela disponibilidade, amizade, carinho, força e apoio que sempre me presentearam.

À família, em geral, queria agradecer todo o apoio, carinho e amizade que me deram directa ou indirectamente, em especial às minhas cunhadas, Lu e Chi, e aos meus queridos sobrinhos.

Aos meus sogros estou grata pelo apoio, amizade e disponibilidade sempre demonstrada (*“Obrigada pelos os jantares quentinhos!!”*).

Aos meus avós, que já não estão entre nós, obrigado por todos os valores e ensinamentos que sempre me transmitiram, em especial à minha querida avó Joana: *“Sei que estás muito feliz por mais esta etapa que estou prestes a concluir! Um grande beijo!”*

Aos meus pais e maninho agradeço pela confiança, apoio, amor e carinho que sempre demonstraram por mim: *“Gosto muito de vocês! Obrigada por terem ficado, sempre que foi preciso, com as minhas filhotas, Joana e Violeta!”*

A Deus, muito obrigado por toda a sua presença na minha vida, pelos ensinamentos, pela força preciosa nas ocasiões de desânimo e por todo o seu grande Amor!

Quanto à minha família nuclear todas as letras são poucas... Agradeço muito à minha Joanhinha por todo o amor, apoio e carinho que muito ânimo deu à mamã. À minha “bebé” Violeta agradeço toda a energia, alegria e amor que muito ajudou a mãe! *“Muitos beijinhos para as minhas duas princesas! Vocês são as minhas maiores riquezas!!”* Ao Paulo queria dedicar este trabalho... pois sem a sua preciosa ajuda, o seu apoio incondicional e os dias e noites que passámos no computador não teria tido ânimo para concluir este trabalho: *“MUITO OBRIGADA!!!”* Estou também grata por todo o amor, amizade e carinho que me tens dado ao longo destes 20 anos que estamos juntos. *“Tu sabes o quanto eu gosto de ti! Um grande beijo!!”*



## RESUMO

Desde tempos remotos que o bacalhau salgado seco é utilizado regularmente pelo povo português na sua gastronomia, o que deu a este produto um estatuto privilegiado na dieta Portuguesa, comparativamente a qualquer outro alimento.

Os estudos realizados em Portugal recentemente, neste domínio, são escassos. Assim, pretendeu-se com este trabalho fornecer uma contribuição para o conhecimento sobre o bacalhau salgado seco em termos da sua composição química, nutricional e toxicológica bem como de outros aspectos como a cor, como é apresentado e disponibilizado em estabelecimentos comerciais ao consumidor português.

Desta forma, foram realizadas análises em três modos de preparação diferentes de bacalhau salgado seco: sem qualquer preparação, demolhado e cozido.

Os resultados obtidos evidenciaram, no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e cozido, um elevado teor de proteína e um diminuto nível de gordura e colesterol, bem como um baixo valor energético.

No que diz respeito à segurança do bacalhau salgado seco estudado verificou-se que 26% das amostras analisadas apresentavam um teor de humidade acima do estabelecido legalmente. Estes níveis de humidade promovem riscos superiores de contaminação microbológica. Assim sendo, este valor indicia a necessidade de uma maior monitorização da qualidade do bacalhau salgado seco disponibilizado ao consumidor.

Quanto ao teor de elementos essenciais é de assinalar o elevado nível de sódio e de zinco fornecido por este produto numa refeição de 150 g, face às necessidades diárias de consumo destes elementos na dieta alimentar. Assim, considerando os valores das doses diárias recomendadas para estes elementos, o bacalhau salgado seco cozido, numa refeição de 150 g, disponibiliza 71,7% de sódio, 25,2% de zinco e 7,5% de magnésio.

O bacalhau salgado seco apresenta-se como um alimento com baixos níveis de contaminação pelos metais tóxicos estudados, uma vez que as concentrações encontradas são relativamente

diminutas para o mercúrio, cádmio e chumbo, atendendo aos limites estabelecidos pela UE e pela WHO/FAO.

**Palavras-chave:** bacalhau salgado seco, bacalhau demolhado, bacalhau cozido, composição química aproximada, macro e microelementos essenciais, metais contaminantes.

## ABSTRACT

Since ancient times, dried salted cod has been regularly used in the Portuguese cuisine, which has given this product a privileged status in this people's diet, in comparison to any other food.

In Portugal, there are few recent studies made on this subject. Therefore, the aim of this monograph is to provide a contribution to the knowledge of cod's chemical, nutritional, and toxicological composition as well as other aspects such as color, as presented and sold in shops to Portuguese consumers.

Thus, cod was analyzed in three different states of preparation: dried salted, soaked, and cooked cod.

The results obtained for the three different states of cod (dried salt, soaked and cooked) revealed a high level of proteins and a reduced level of fat and cholesterol, as well as a low caloric content.

Regarding the safety of the studied cod, it was found that moisture content was higher than the legally established in 26% of the samples. These moisture levels lead to a higher risk of microbiological contamination. Thus, this value indicates the need for a tighter monitoring of the quality of consumed cod.

Concerning the contents of essential elements, it was noted the high level of sodium and zinc provided by this product in a meal of 150 g, accordingly with daily ingestion necessities. Thus, considering the recommended daily intake, a 150 g meal of cooked dried salted cod provides 71.7% of sodium, 25.2% of zinc and 7,5% of magnesium.

In general, given the results and the situation of metal contaminants, cod presents itself as a safe food, regarding the low concentration of mercury and the residual content of cadmium and lead, taking into consideration the limits established by UE and WHO/FAO.

**Keywords:** dried salt cod, soaked cod, cooked cod, chemical composition, essential elements, contaminants, heavy metals.

## ÍNDICE DE MATÉRIAS

1.	Objectivos .....	1
2.	Introdução.....	3
2.1.	A importância do pescado na Alimentação e no Sector das Pescas.....	3
2.1.1.	Sector das pescas e consumo “per capita” .....	4
2.2.	O Bacalhau .....	6
2.2.1.	Caracterização genérica.....	8
2.2.2.	Conservação .....	9
2.3.	Parâmetros Químicos e Físicos .....	11
2.3.1.	Composição química aproximada.....	11
2.3.2.	Minerais .....	17
2.3.3.	Metais contaminantes.....	23
2.3.4.	Cor.....	29
3.	Material e métodos.....	31
3.1.	Amostragem / Matéria-prima.....	31
3.1.1.	Bacalhau salgado seco .....	31
3.1.2.	Bacalhau salgado seco demolhado e após cozedura .....	32
3.2.	Determinações analíticas.....	33
3.2.1.	Composição química aproximada.....	33
3.2.2.	Quantificação de elementos essenciais.....	45
3.2.3.	Quantificação de metais contaminantes.....	50
3.2.4.	Cor.....	57
3.2.5.	Coeficientes de massa .....	58
3.2.6.	Valor energético .....	59
3.2.7.	Validação das técnicas analíticas.....	59
3.2.8.	Análise estatística .....	59

4.	Resultados e discussão.....	61
4.1.	Humidade vs. Cloretos.....	61
4.2.	Composição química aproximada.....	63
4.3.	Colesterol.....	66
4.4.	Cloretos.....	67
4.5.	Quantificação de elementos essenciais.....	68
4.5.1.	Macroelementos essenciais .....	70
4.5.2.	Microelementos essenciais .....	72
4.5.3.	Contribuição nutricional do bacalhau salgado seco no que respeito ao teor de macro e micro elementos.....	74
4.6.	Quantificação de metais contaminantes.....	76
4.6.1.	Mercúrio .....	77
4.6.2.	Cádmio.....	79
4.6.3.	Chumbo .....	80
4.6.4.	Contribuição do bacalhau salgado seco para a exposição humana a metais contaminantes.....	81
4.7.	Cor.....	83
4.8.	Coeficientes de massa .....	84
5.	Conclusão.....	85
5.1.	Perspectivas futuras.....	86
6.	Bibliografia .....	87
7.	Anexos.....	99
I.	O bacalhau .....	101
I.1.	Caracterização genérica.....	101
I.2.	Classificação taxonómica.....	103
I.3.	Descrição anatómica e apresentação.....	104
I.4.	História da pesca do bacalhau.....	105
II.	Conservação.....	109

II.1.	Pós-captura (procedimentos a bordo e antes da recepção na indústria) .....	109
II.2.	O processo de cura e seca .....	110
III.	Dados .....	117





## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Evolução da utilização e disponibilização de produtos da pesca a nível mundial. ....	4
Figura 2.2: Consumo <i>per capita</i> dos produtos da pesca a nível mundial.....	5
Figura 2.3: Capturas (t) anuais nominais de pescado em Portugal.....	6
Figura 2.4: Quantidades produzidas (t) de produtos provenientes da pesca e aquicultura, pela indústria transformadora .....	7
Figura 2.5: Bacalhau do Atlântico ( <i>Gadus morhua</i> ) .....	8
Figura 2.6: Representação do colesterol.....	15
Figura 2.7: As coordenadas a* e b* do espaço colorimétrico CIELab.....	30
Figura 2.8: No espaço colorimétrico CIELab a coordenada L* é perpendicular ao plano das coordenadas a* e b* .....	30
Figura 3.1: Esquema de corte de um peixe para efectuar as determinações.....	32
Figura 3.2: Aparelho de destilação (Tecator, Kjeltex Auto – 1035 Analyzer).....	36
Figura 3.3: Aparelho de extracção constituído por bateria de aquecimento (SBS, PC 6L) .....	38
Figura 3.4: Cromatógrafo de fase gasosa (Varian 3400). ....	41
Figura 3.5: Espectrofotómetro de absorção atómica de chama (Varian, Spectr AA 55). ....	47
Figura 3.6: Analisador de mercúrio (Leco, AMA 254). ....	51
Figura 3.7: a) Microondas (CEM, MARS 5); b) Espectrofotómetro de absorção atómica – forno de grafite (Varian, Spectr AA 220Z).....	54
Figura 4.1: Teor de humidade (%) no bacalhau salgado seco estudado.....	62
Figura 4.2: Teor de cloretos (%) no bacalhau salgado seco estudado. ....	62
Figura 4.3: Composição química (%) no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolido e cozido. ....	64
Figura 4.4: Teor de colesterol (mg/100 g) no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolido e cozido.....	67
Figura 4.5: Teor de cloretos (%) no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolido e cozido. ....	68

Figura 4.6: Teor de potássio (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.....	70
Figura 4.7: Teor de sódio (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.....	71
Figura 4.8: Teor de magnésio (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.....	71
Figura 4.9: Teor de zinco (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido. ....	72
Figura 4.10: Teor de ferro (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido. ....	73
Figura 4.11: Teor de cobre (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido. ....	73
Figura 4.12: Teor de manganês (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.....	74
Figura 4.13: Concentração de mercúrio (mg/kg) no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e cozido. ....	78
Figura 4.14: Concentração de cádmio (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido .....	80
Figura 4.15: Concentração de chumbo (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido. ....	81
Figura I.1: Habitat do bacalhau na Europa do Norte.....	102
Figura I.2: Taxonomia do Bacalhau. ....	104
Figura I.3: Representação de um bacalhau do Atlântico ( <i>Gadus morhua</i> ) .....	105

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Valor energético (kcal/kJ) e composição química aproximada (g) do bacalhau e algumas espécies afins por 100 g de parte edível.....	11
Tabela 2.2: Composição dos aminoácidos essenciais (g) de algumas espécies marinhas (100 g de porção edível).....	13
Tabela 2.3: Teores médios de alguns minerais no bacalhau e algumas espécies afins em mg por 100 g de parte edível.....	19
Tabela 2.4: Teores médios de alguns minerais no bacalhau e espécies afins em mg por 100 g de parte edível .....	20
Tabela 3.1: Condições de operação para o espectrofotómetro de absorção atómica de chama.....	48
Tabela 3.2: Curva de calibração para o potássio (K), sódio (Na), magnésio (Mg), zinco (Zn), ferro (Fe), cobre (Cu) e manganês (Mn).....	49
Tabela 3.3: Programa do microondas (6 ou mais vasos de digestão).....	54
Tabela 3.4: Parâmetros instrumentais para determinação de cádmio ( $\lambda=228,8$ ) por espectrofotometria de absorção atómica em forno de grafite.....	55
Tabela 3.5: Parâmetros instrumentais para determinação de chumbo ( $\lambda=217,0$ nm) por espectrofotometria de absorção atómica em forno de grafite.....	56
Tabela 4.1: Teores de elementos essenciais (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.....	69
Tabela 4.2: Contribuição nutricional do bacalhau salgado seco cozido, após demolha, em termos de macro e microelementos essenciais, para um adulto e através do consumo de uma refeição de 150 g do alimento.....	76
Tabela 4.3: Concentração média de metais contaminantes (mercúrio, cádmio e chumbo) no bacalhau salgado seco cozido (mg/kg) e a dose de ingestão do elemento contaminante por peso corporal ( $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{peso corporal}$ ) e considerando uma refeição de 150 g de bacalhau salgado seco cozido num adulto de 69 kg.....	82
Tabela 4.4: Valores da cor, considerando as coordenadas do sistema CIELab, no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e cozido.....	83
Tabela 4.5: Coeficientes de massa de reidratação e após tratamento térmico.....	84
Tabela III.1: Teores de cloretos (%) e humidade (%) nas amostras estudadas de bacalhau salgado seco disponibilizadas ao consumidor nacional.....	117

Tabela III.2: Composição química aproximada (%) e valor energético (kcal/100 g) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.....	118
Tabela III.3: Teor de colesterol (mg/100 g) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários. ....	119
Tabela III.4: Teor de cloretos (%) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.....	119
Tabela III.5: Teores de potássio, sódio, magnésio, zinco, ferro, cobre e manganês (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco demolido e cozido estudadas.....	120
Tabela III.6: Concentração de mercúrio (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.....	121
Tabela III.7: Concentração de cádmio (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco demolido e cozido estudadas.....	121
Tabela III.8: Concentração de chumbo (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco demolido e cozido estudadas.....	122
Tabela III.9: Valores de a*, b*, L*, brancura e croma das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.....	123

## ABREVIATURAS

AI - Ingestão Adequada (Adequate Intake)

CIE - Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Eclairage)

CIELab – Sistema Recomendado pela Comissão Internacional de Iluminação

CR - Coeficiente de Reidratação

DDE - Dose Diária Estimada

DDR - Dose Diária Recomendada

DHA – Ácido docosahexaenóico

DRI - Ingestão Alimentar de Referência (Dietary Reference Intake)

EAR - Necessidade Média Estimada (Estimated Average Requirements)

EFSA - European Food Safety Authority

EPA – Ácido eicosapentaenóico

FAO – Organização para a Alimentação e Agricultura (Food and Agriculture Organization of the United Nations)

INE – Instituto Nacional de Estatística

INRB, I.P./L-IPIMAR – Instituto Nacional de Recursos Biológicos/IPIMAR

INSA – Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge

IOM – Institute of Medicine

IPAC – Instituto Português de Acreditação

IPIMAR – Instituto de Investigação das Pescas e do Mar

IRAC - International Agency for Research on Câncer

ISO – International Organization for Standardization

JEFCA - Comité Perito em Aditivos Alimentares e Contaminantes (Expert Committee on Food Additives)

PCB – Bifenil policlorado e seus derivados

PMP - Polimetilpentano

PTWI – Ingestão Semanal Tolerável Provisória (Provisional Tolerable Weekly Intake)

PUFA – Polyunsaturated fatty acids (ácidos gordos poliinsaturados)

RDA - Ingestão Alimentar Recomendada (Recommended Dietary Allowances)

TWI – Consumo Semanal Tolerável (Tolerable Weekly Intake)

UE – União Europeia

UL - Nível Máximo de Ingestão Tolerável (Tolerable Upper Intake Level)

U-VPPA – Unidade de Valorização dos Produtos da Pesca e Aquicultura

WHO - Organização Mundial de Saúde (World Health Organization)

ZEE – Zona Económica Exclusiva

## 1. OBJECTIVOS

O bacalhau salgado seco, tem um papel de relevo na indústria nacional e, sobretudo, na gastronomia portuguesa, não só pela tradição, mas também pelas suas características nutricionais e organolépticas.

Assim, e em primeiro lugar, pretendeu-se verificar a qualidade do bacalhau salgado seco comercializado em Portugal face ao estabelecido na legislação nacional para os valores de humidade vs cloretos.

Para melhor conhecer este produto alimentar é importante caracterizar os principais constituintes em diversas fases de preparação, nomeadamente, no produto salgado seco, após a demolha e após tratamento térmico, julgo cozedura.

Nesta medida, foram objectivos deste estudo avaliar os seguintes parâmetros nos três tratamentos acima referidos: a composição química aproximada (proteína, gordura, cinza e humidade), o colesterol, os cloretos, a cor e os coeficientes de massa (coeficiente de reidratação e após tratamento térmico).

Foram também objecto de estudo, conhecer as concentrações de alguns minerais essenciais (potássio, sódio, magnésio, zinco, ferro, cobre e manganês) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.

O consumo de pescado contaminado é responsável por uma importante via de exposição dos humanos a elementos tóxicos. Desta forma o seu controlo analítico e o conhecimento acerca do teor de metais contaminantes no pescado é de extrema importância na medida em que a protecção do consumidor apenas é eficiente quando estão disponíveis dados exactos desses elementos para determinada espécie.

Assim, pretendeu-se também verificar o nível de contaminação por mercúrio, cádmio e chumbo, do bacalhau salgado seco consumido em Portugal, comparando com os limites máximos estabelecidos pela União Europeia e com a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI - Provisional Tolerable Weekly Intake) proposta pela Organização Mundial de Saúde (WHO) e pela Organização

para a Alimentação e Agricultura (FAO). Neste âmbito verificou-se também qual o efeito da cozedura na eventual alteração dos teores dos metais estudados.



## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1. A IMPORTÂNCIA DO PESCADO NA ALIMENTAÇÃO E NO SECTOR DAS PESCAS

Os produtos da pesca são, de entre os alimentos disponíveis, uns dos mais interessantes pela variedade de espécies, valor nutritivo, fácil digestão e ainda por poderem ser objecto de diferentes preparações culinárias, o que permite a apresentação dos produtos sob formas distintas (Reis, 1991, Oehlenschläger, 1997). Destes fazem parte, de acordo com o estabelecido no Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro, “todos os animais ou parte de animais marinhos ou de água doce, incluindo as suas ovas e leitugas, com exclusão dos mamíferos aquáticos, das rãs e dos outros animais aquáticos abrangidos por regulamentação específica”.

A fracção edível do pescado é normalmente menor que a dos animais de sangue quente e corresponde, em regra, a cerca de 50% do peso total do seu corpo e varia com a forma, a idade, o sexo, a época de captura (antes ou depois da desova) e a zona geográfica (FAO, 2005).

Ao consumo de produtos da pesca e aquacultura são atribuídos inúmeros benefícios nutricionais (Oehlenschläger, 1997; Kołakowska *et al.*, 2003<sup>a</sup>, Nunes *et al.*, 2008). Assim, estes produtos são ricos em proteínas de elevado valor biológico, ácidos gordos polinsaturados (sobretudo da família ómega-3), apresentam baixos teores de colesterol e ácidos gordos saturados e são ainda pouco calóricos (Artemis & Simopoulos, 1997; Oehlenschläger, 1997; Nunes *et al.*, 2003, 2008). Para além disso, apresentam também uma elevada digestibilidade (Oehlenschläger, 1997; Nunes *et al.*, 2003, 2008), são uma excelente fonte de algumas vitaminas, destacando-se a A, D e E (Bruce *et al.*, 1997, Nunes *et al.* 2008) e apresentam uma enorme variedade de elementos minerais, alguns dos quais essenciais (Artemis & Simopoulos, 1997).

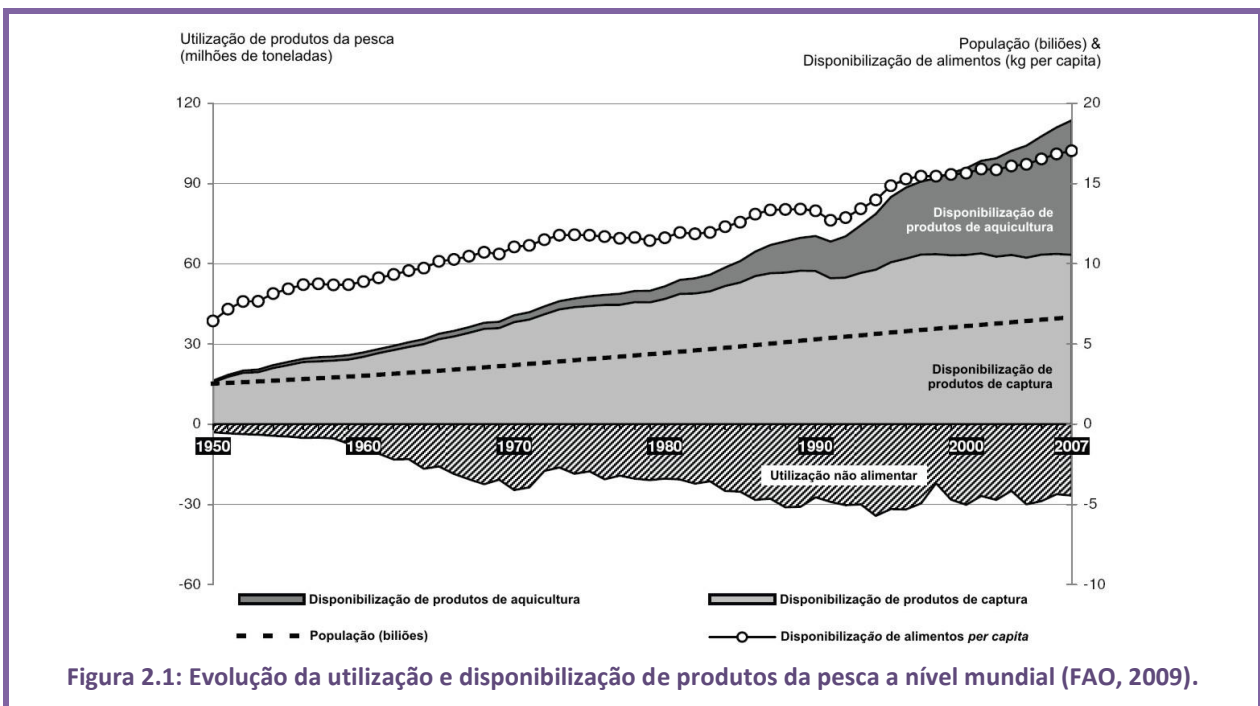
Se o valor nutricional do peixe é indiscutível, o mesmo já não se passa com o risco de exposição do consumidor a substâncias poluentes que se podem acumular na parte edível do pescado. Entre estas substâncias poluentes destacam-se as dioxinas, PCB (bifenil policlorado e seus derivados) e elementos contaminantes como o mercúrio, cádmio e chumbo (Fremy & Bordet, 2002).

Os perigos resultantes da presença de elementos contaminantes em ambientes marinhos implicam, não só, a toxicidade para este, mas também um grau considerável das suas concentrações na cadeia trófica, o que constitui um enorme factor de risco para a saúde humana (Torreblanca *et al.*, 1993; Al-Ghais, 1995; Soto & Marigómez, 1995; Zelikoff *et al.*, 1995; Burger & Gochfeld, 2005).

### 2.1.1. SECTOR DAS PESCAS E CONSUMO “PER CAPITA”

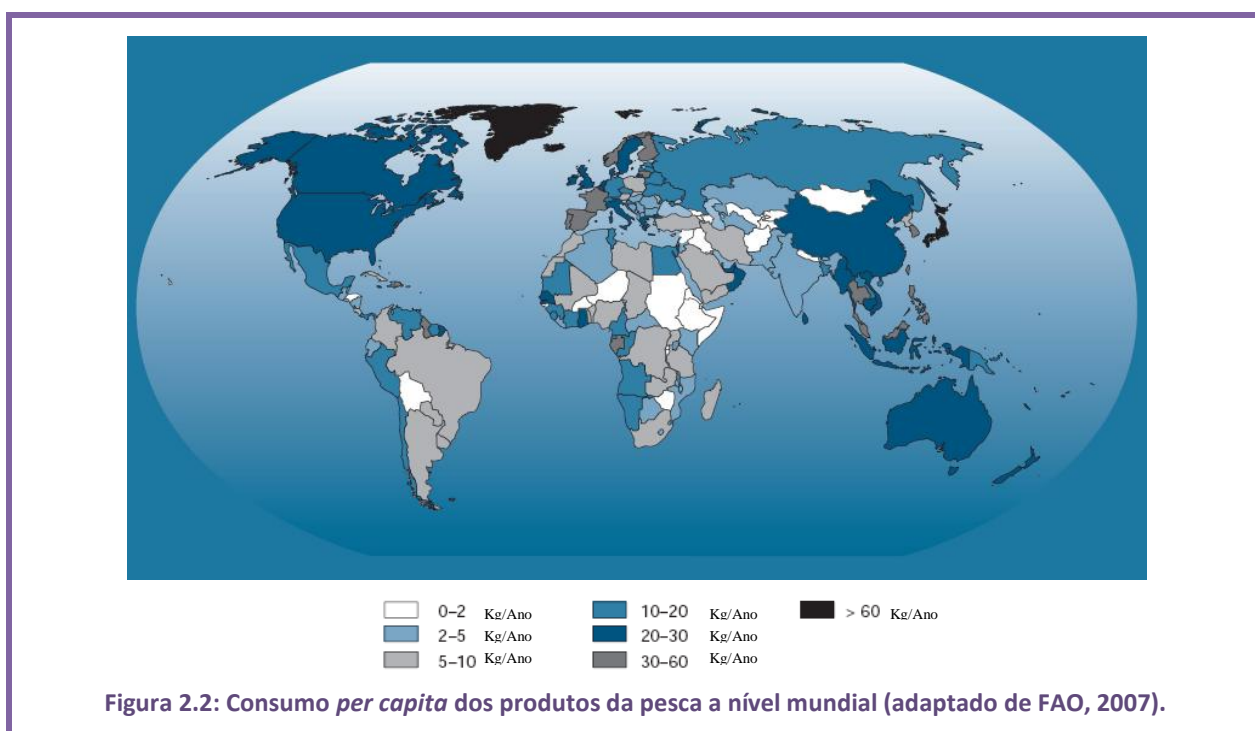
Como comprovam os registos pré-históricos e outros testemunhos arqueológicos hoje conhecidos, a captura de pescado está de sobremaneira associada ao estabelecimento do Homem na Terra, dela dependendo em larga escala, o que poderá remontar há mais de 450 milhões de anos (Reis, 1991).

Com o aumento da população a nível mundial, em particular após a Segunda Grande Guerra Mundial, assistiu-se a um aumento da procura de bens de consumo que exigiu, conseqüentemente, a produção de mais produtos alimentares. O mar passou a assumir um papel de maior relevo no plano económico à escala mundial como fornecedor de alimentos e a utilização de produtos da pesca continua em crescimento quer em termos nominais quer *per capita* (Figura 2.1) (FAO, 2009). Assim, os produtos da pesca têm presentemente um papel fundamental na alimentação mundial, proporcionando cerca de 12% das proteínas animais consumidas em todo o mundo (INE, 2010).



Portugal é o País da União Europeia com o consumo *per capita* de pescado mais elevado, cerca de 56 kg/ano/habitante (Figura 2.2) (FAO, 2009), consumo este que o coloca em 3º lugar a nível mundial, depois do Japão e da Islândia (DGPA, 2007<sup>a</sup>). Este valor, que representa um consumo individual de cerca de 153 g de pescado por dia/habitante, corresponde a mais de 30% do total da dieta proteica animal diária por habitante (DGPA, 2007<sup>b</sup>).

A produção nacional de pescado permite satisfazer uma procura *per capita* da ordem dos 23 Kg/ano (DGPA, 2007<sup>a</sup>) que, sendo idêntico à média comunitária (DGPA, 2007<sup>a</sup> e 2007<sup>b</sup>), se manifesta insuficiente face aos elevados níveis de consumo nacionais registados (DGPA, 2007<sup>a</sup>).

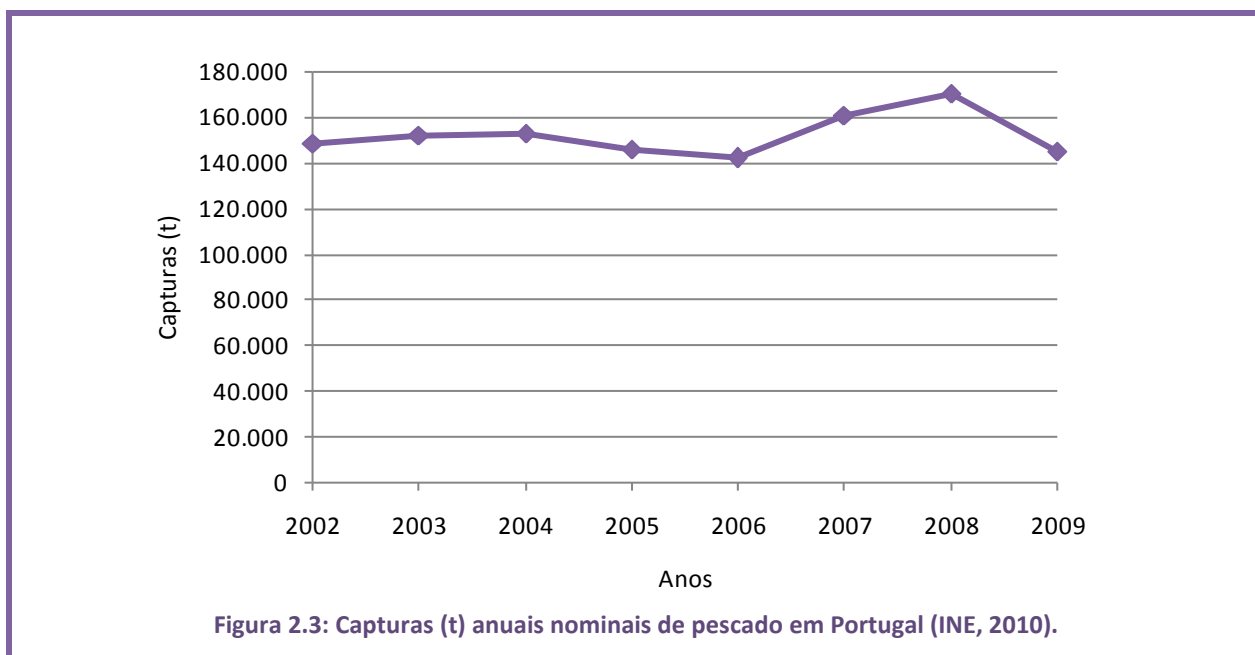


Portugal, pela posição que ocupa face aos oceanos, apresenta-se em situação privilegiada no conjunto dos países europeus (Vicente, 1997). Com uma Zona Económica Exclusiva (ZEE) de cerca de 1.700.000 km<sup>2</sup> e uma costa de 942 km no Continente e duas vastas áreas insulares, a actividade da pesca tem sido, desde sempre, uma importante fonte de subsistência, em especial para as comunidades ribeirinhas, sendo muitas delas quase totalmente dependentes da pesca e actividades relacionadas. Da actividade piscatória, é tributária a indústria de transformação de produtos da pesca, o abastecimento do mercado de produtos originários deste sector, bem como parte significativa da indústria de construção naval (DGPA, 2002).

Através da análise de dados publicados pelo Instituto Nacional de Estatísticas (INE) – Pescas em Portugal, verificou-se no final do século passado que as capturas em águas nacionais e externas abrandaram, devido essencialmente à diminuição dos recursos existentes nesta área (Vicente, 1997).

A diminuição da frota, a não atribuição de cotas e a cessação de atribuição de licença a Portugal, parece ter implicado uma diminuição do peso relativo das capturas provenientes de pesqueiros nacionais no exterior. Para além de traduzir uma diminuição das oportunidades de pesca da frota do largo, criando uma dependência cada vez maior de mercados externos, para o abastecimento de espécies que tradicionalmente apresentam grandes índices de consumo (bacalhau, pescada congelada, etc.) (DGPA, 2002).

Não obstante e consultando os dados presentes nas bases de dados do INE, I. P., nos últimos 9 anos verifica-se que a tendência é para uma relativa estabilização das capturas nominais do pescado (Figura 2.3) (INE, 2010).

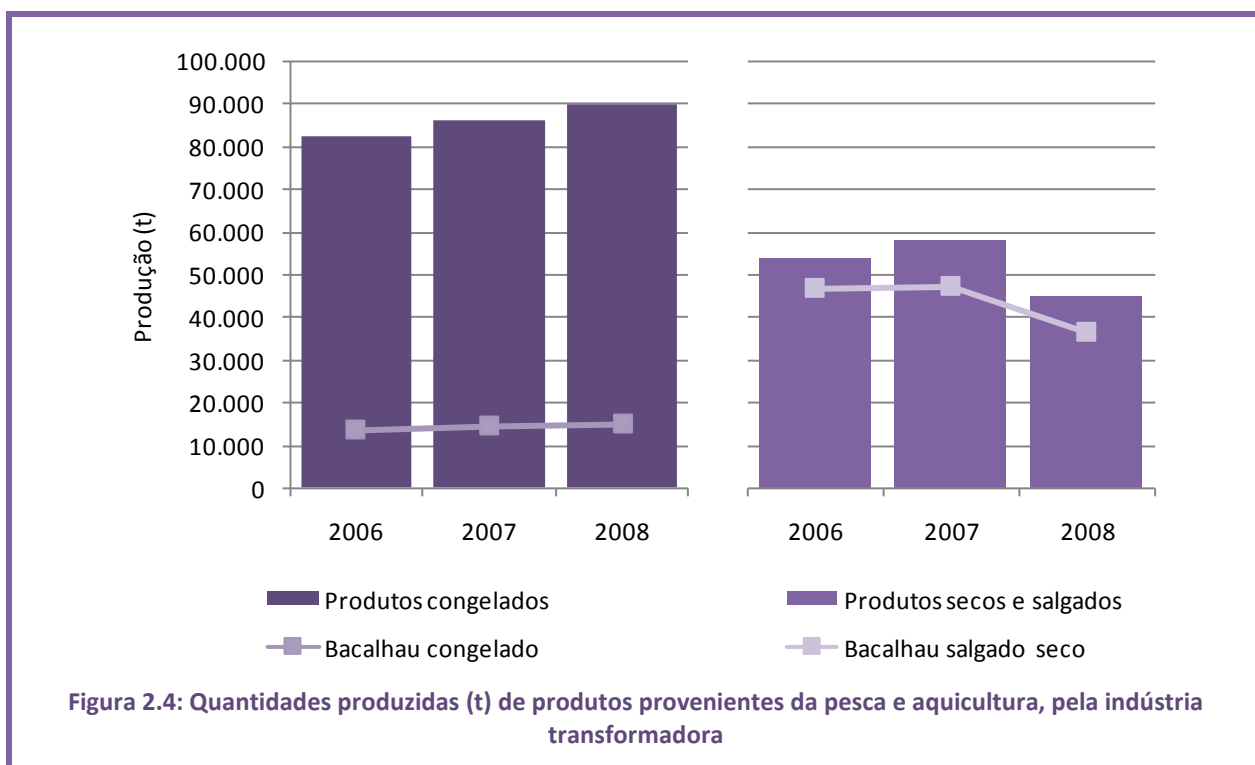


### 2.2. O BACALHAU

O bacalhau salgado seco é um dos produtos da pesca preferidos em Portugal, já desde tempos imemoriais. Efectivamente existem registos do seu consumo em festividades que remontam ao

século XV (Nøstvold & Østli, 2009). Esta tradição manteve-se e ampliou-se ao longo dos tempos e na actualidade, em média, os portugueses almoçam ou jantam bacalhau salgado seco uma vez por semana (Nøstvold & Østli, 2009).

Não obstante, como evidenciado na Figura 2.4, em 2008 a produção de “secos e salgados” (45 mil toneladas) registou um decréscimo significativo de 22,1%, para o qual contribuiu a acentuada quebra na produção de bacalhau salgado seco (-22,8%), devido essencialmente a uma mudança estratégica, optando a indústria pela produção preferencial de congelados em vez dos salgados e secos, e ao encerramento de algumas empresas (INE, 2010). De facto, a diminuição da disponibilização de bacalhau salgado seco para consumo é já uma tendência que se tem vindo a verificar desde a alguns anos a esta parte (INE, 2010<sup>b</sup>).



Em anexo poderá ser encontrada uma resenha histórica referente ao bacalhau em Portugal (Anexo I.4).

### 2.2.1. CARACTERIZAÇÃO GENÉRICA

Segundo o Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro, para efeitos comerciais são permitidas unicamente as seguintes denominações de bacalhau salgado seco, correspondentes a três espécies distintas:

- Bacalhau ou Bacalhau do Atlântico (*Gadus morhua*)
- Bacalhau da Gronelândia (*Gadus ogac*)
- Bacalhau do Pacífico (*Gadus macrocephalus*)

O bacalhau é um peixe de águas frias, pertencente à família dos Gadídeos, amplamente conhecido por toda a Europa (Manso *et al.*, 1984; Magalhães, 2001).

O corpo do bacalhau é muito robusto (Figura 2.5), ligeiramente achatado de lado, afinando para a cauda e com uma cabeça tão grande que atinge cerca de 1/4 do comprimento total do peixe (Manso *et al.*, 1984).



Figura 2.5: Bacalhau do Atlântico (*Gadus morhua*) (<http://osmeussabores.blogs.sapo.pt/2009/11/>, consultada a Dezembro 2010).

O corpo do bacalhau apresenta uma coloração verde azeitona claro ou acastanhado, frequentemente com numerosas manchas negras arredondadas, coloração que pode adaptar-se ao ambiente em que vive. A linha lateral é sempre mais clara, característica que distingue o bacalhau dos outros Gadídeos (Manso *et al.*, 1984).

Ainda segundo o Decreto-Lei acima referenciado, as espécies afins do bacalhau são diversas, podendo mesmo serem confundidas com as espécies de bacalhau. A abrótea e a maruca são alguns exemplos das espécies afins do bacalhau.

Após captura, o bacalhau deve ser sangrado, eviscerado, decapitado, escalado, lavado, salgado e seco.

Nos anexos a este trabalho podem ser encontradas informações adicionais referentes à caracterização desta espécie de pescado.

---

### 2.2.2. CONSERVAÇÃO

A conservação do bacalhau compreende diversos métodos, entre os quais a cura e a secagem. Existem outros processos de conservação dos produtos da pesca que são utilizados no bacalhau. No entanto, este trabalho centra-se no estudo do bacalhau salgado seco. De uma forma resumida, este processo de conservação caracteriza-se pela desidratação do bacalhau através da utilização do cloreto de sódio e posterior secagem. Este tratamento produz um produto alimentar de elevado grau de durabilidade, mas com características peculiares em relação ao pescado fresco.

A pureza do sal utilizado é em grande parte responsável pelas características físicas do produto final. As principais impurezas são os sais de cálcio e magnésio, sulfatos e carbonatos de sódio essencialmente sob a forma de cloretos e sulfatos, mas também podem estar presentes silicatos, cobre e ferro, entre outros, que precipitam durante a concentração do sal, especialmente o marinho. Os sais de cálcio e magnésio diminuem a penetração do sal no pescado e modificam o sabor, textura e coloração do mesmo. Os gadídeos processados que possuem estas impurezas, alteram-se mais rapidamente que os produtos preparados com sal puro. O cobre e o ferro levam ao escurecimento da superfície do peixe a partir de certos limites. Um bom sal não deve possuir mais de 1,5% de impurezas (Sainclivier, 1985).

Porém, é conveniente que o sal usado tenha alguns sais de cálcio e magnésio, 0,15% - 0,30% e 0,05% - 0,15% respectivamente, a fim de produzir um produto mais branco que satisfaça as exigências do consumidor (Klaveren & Legendre, 1965).

O sal que contém fungos ou bactérias pode provocar o aparecimento de uma cor vermelha no peixe após a salga, pelo que se deve escolher o sal que não esteja biologicamente contaminado (Batista & Nunes, 1993).

O sal actua, essencialmente, através da desidratação dos tecidos, e uma vez que as alterações verificadas no pescado são devidas a reacções químicas, enzimáticas e bacterianas que necessitam de água, esta diminuição da actividade da água é suficiente para as inibir.

O resultado final deriva de várias acções conjuntas:

- **acção físico-química:** existe uma penetração e difusão do sal através da pele do peixe e migração da água das células para o exterior (osmose/exsudado);
- **diminuição da capacidade de retenção de água:** devido à desidratação, e/ou retracção dos tecidos e diminuição do volume do pescado;
- **acção química:** há desnaturação das proteínas, mas também lipólise e oxidação dos lípidos;
- **acção das impurezas presentes no sal:** níveis de pureza do sal desadequados podem dificultar a penetração do sal no pescado e modificar o sabor, textura e coloração do mesmo;
- **acção da granulometria:** influencia principalmente a taxa de absorção e a rapidez da salga (Sainclavier, 1985).

Os factores como a frescura, espessura do pescado, superfície (pele) e temperatura da salga influenciam também a intensidade e a qualidade da salga. Por outro lado, a qualidade da salga depende da velocidade da penetração do sal e da sua concentração, até haver um equilíbrio entre o sal e a pele do peixe em função da temperatura da salga (Sainclavier, 1985).

Bacalhau salgado seco (e espécies afins salgadas secas) deve apresentar um teor de sal não inferior a 16%, expresso em cloreto de sódio, e que após lavagem e posterior secagem por evaporação natural ou artificial, deve possuir um teor de humidade igual ou inferior a 47% (Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro).

Uma descrição mais pormenorizada deste processo poderá ser encontrada nos anexos deste trabalho.



## 2.3. PARÂMETROS QUÍMICOS E FÍSICOS

### 2.3.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA APROXIMADA

Os produtos da pesca constituem uma importante fonte de nutrientes e apresentam um valor nutricional semelhante ao da carne dos mamíferos e aves (Nunes *et al.*, 2008).

Tal como outros produtos alimentares, o pescado contém água, proteínas e outros componentes azotados, glúcidos, lípidos, vitaminas e minerais. Considerando a parte edível, e excluindo a água, as proteínas e os lípidos são os componentes maioritários encontrados, enquanto os glúcidos se encontram em teores baixos no peixe (Huss, 1995; Tocher, 2003). Factores como a alimentação, o metabolismo e a mobilidade das espécies contribuem para a variação da composição química do pescado, sendo esta variação considerável entre as diferentes espécies e entre indivíduos da mesma espécie e ainda em diferentes zonas de um mesmo indivíduo (FAO, 2005).

Efectivamente, os principais constituintes dos produtos da pesca são a água (50 a 85%), as proteínas e outros compostos azotados (12 a 24%) e os lípidos (0,1 a 22,0%) que, em conjunto, representam cerca de 98% do total da fracção edível. Os restantes 2,0% são constituídos por compostos minoritários entre os quais se salientam os sais minerais (0,8 a 2,0%), os glúcidos (0,1 a 3,0%) e as vitaminas (Nunes *et al.*, 2008).

Na Tabela 2.1 apresenta-se a composição bioquímica do produto estudado e de algumas espécies afins.

**Tabela 2.1: Valor energético (kcal/kJ) e composição química aproximada (g) do bacalhau e algumas espécies afins por 100 g de parte edível (Bandarra *et al.*, 2004 e Nunes *et al.*, 2008).**

Produto	Energia (kcal/Kj)	Água (g/100 g)	Proteína (g/100 g)	Gordura (g/100 g)	Minerais (g/100 g)
<b>Bacalhau</b>	76/317	80,0	17,8	0,5	1,4
<b>Abrótea</b>	74/311	81,5	17,2	0,1	1,1
<b>Maruca</b>	74/311	81,7	17,2	0,1	1,0

### 2.3.1.1. HUMIDADE

Embora varie muito de espécie para espécie, como referido anteriormente, o pescado apresenta um elevado conteúdo em água. No músculo, a água é o componente mais abundante, variando em regra, entre 60 a 82% (Huss, 1995; Belitz *et al.*, 2004).

Sabendo que nos peixes o teor em gordura e água variam inversamente (Belitz *et al.*, 2004) e que a sua soma ronda os 80%, um teor de humidade de 60% indica um peixe com um teor lipídico elevado, ao passo que um teor de humidade de 80% revela um peixe magro.

O teor em água e o tipo de interação entre este constituinte e as proteínas, glúcidos, lípidos e minerais determinam de modo significativo a textura (Belitz *et al.*, 2004).

De acordo com a legislação em vigor para Portugal (Decreto-Lei n.º 25/2008, de 28 de Janeiro) o bacalhau salgado seco e espécies afins deve apresentar, após lavagem e posterior secagem por evaporação natural ou artificial um teor de humidade inferior ou igual a 47%.

### 2.3.1.2. PROTEÍNAS E OUTROS COMPOSTOS AZOTADOS

Regra geral, a maior parte dos peixes contêm 17-20% de proteína bruta, o que corresponde a 2-3% de azoto proteico (Nunes *et al.*, 2003). Estas percentagens são comuns à maioria das espécies, embora algumas variações possam ocorrer durante a desova (Huss, 1995). As proteínas do tecido muscular dos produtos marinhos podem ser divididos nos três grupos seguintes:

- Proteínas estruturais (ex: miosina, actina, tropomiosinas), que constituem 70-80% do teor de proteína total;
- Proteínas sarcoplasmáticas (englobam a globulina, mioglobina e enzimas), que constituem 25-30% da proteína total;
- Proteínas do tecido conjuntivo (como o colagénio e elastina), que constituem aproximadamente 3% da proteína em peixes teleósteos e cerca de 10% em elasmobrânquios (Huss, 1995; Belitz *et al.*, 2004).

As proteínas dos produtos da pesca apresentam um elevado valor biológico, pois possuem todos os aminoácidos essenciais sendo também reconhecida a sua elevada digestibilidade. Desempenham um papel fundamental no crescimento e na manutenção de funções vitais do

organismo (Nunes *et al.*, 2008). Na Tabela 2.2 pode-se observar o perfil de aminoácidos de algumas espécies marinhas.

**Tabela 2.2: Composição dos aminoácidos essenciais (g) de algumas espécies marinhas (100 g de porção edível). (Nunes *et al.*, 2008)**

Aminoácido	Bacalhau (g/100 g)	Dourada (g/100 g)	Sardinha (g/100 g)	Amêijoia (g/100 g)	Polvo (g/100 g)	Camarão (g/100 g)
<b>Arginina</b>	2,1	1,1	1,1	0,9	1,1	2,2
<b>Isoleucina</b>	1,4	0,9	0,8	0,6	0,5	0,7
<b>Leucina</b>	2,4	1,5	1,5	0,9	1,0	1,5
<b>Lisina</b>	2,7	1,8	1,8	1,0	0,9	0,4
<b>Metionina</b>	0,8	0,5	0,5	0,1	0,3	0,6
<b>Fenilalanina</b>	1,2	0,8	0,8	0,5	0,5	0,8
<b>Serina</b>	1,4	0,7	0,8	0,5	0,6	0,8
<b>Treonina</b>	1,3	0,8	0,8	0,6	0,6	0,7
<b>Valina</b>	1,6	1,0	1,0	0,6	0,5	0,8

O tipo e a concentração dos compostos azotados influenciam todos os atributos sensoriais dos produtos marinhos (cor, sabor, odor e textura) e a deterioração da carne desses produtos após a sua captura. Estes compostos na carne dos produtos marinhos também são importantes por contribuírem para as alterações físicas e químicas durante o processamento (Haard, 1995).

Os compostos de azoto não proteico nos produtos da pesca são significativamente maiores do que em outros alimentos, cerca de 9-18% do azoto total em teleósteos e 33-38% em elasmobrânquios. Estes compostos incluem aminoácidos livres, péptidos, compostos de guanidina, ureia, betaínas, nucleotídeos e compostos de amónio quaternário. Esses compostos são importantes porque influenciam as características sensoriais dos produtos da pesca e têm um papel importante na deterioração desses produtos (Simopoulos, 1997).

### 2.3.1.3. GLÚCIDOS

A concentração de glúcidos no músculo do pescado, comparativamente com a existente nos mamíferos, é muito baixa. Usualmente essa quantidade é inferior a 0,3%, razão pela qual este

constituente não é normalmente quantificado (Belitz *et al.*, 2004). Apesar de se encontrar em concentrações muito baixas pode contribuir para um sabor mais adocicado no caso de algum marisco. Estes compostos encontram-se no músculo estriado, sob a forma de glicogénio e como parte integrante dos nucleótidos (Huss, 1995).

---

### 2.3.1.4. LÍPIDOS

A designação de lípidos é utilizada muitas vezes para referir óleos e gorduras, os quais se distinguem, essencialmente, pelo seu estado físico à temperatura ambiente. Assim, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. (Nunes *et al.*, 2008).

Os lípidos têm propriedades químicas, físicas e fisiológicas que os tornam importantes em termos nutricionais e tecnológicos. A sua ingestão fornece compostos essenciais como alguns ácidos gordos. Sendo também importante a sua contribuição ao nível sensorial, nomeadamente a textura e o paladar.

O teor lipídico, na maioria dos peixes, oscila entre 0,2 a 25% (Ababouch, 2005). Porém, essa quantidade é influenciada não só pela espécie como também por outros factores como, sexo, reprodução, estado fisiológico, temperatura, salinidade e disponibilidade alimentar, factores estes que, por seu lado, são influenciados pela área geográfica e pela estação do ano (Belitz & Grosch, 1999; Nunes *et al.*, 2008). Assim, de acordo com o teor em lípidos, os peixes classificam-se em: magros (menos de 2%), nos quais se incluem o bacalhau, a abrótea e a maruca, em que a gordura pode ficar depositada no fígado; semi-gordos (2 a 5%), como os peixes-espada, o atum e o robalo, em que a gordura pode ficar depositada em partes limitadas dos tecidos; e gordos (superior a 5%), como a cavala, a sardinha e o salmão em que a gordura pode ficar depositada em células gordas distribuídas por outros tecidos (Belitz & Grosch, 1999; Nunes *et al.*, 2008).

Assim, e de um modo geral, a deposição dos lípidos no peixe ocorre, principalmente, no músculo, fígado e na cavidade abdominal à volta das vísceras. É ainda de salientar que o músculo claro dos peixes apresenta menor quantidade de lípidos que o escuro (Huss, 1995; Kořakowska *et al.*, 2003<sup>a</sup>).

Os lípidos dos produtos da pesca, ao contrário das carnes vermelhas, têm uma baixa percentagem de ácidos gordos saturados e um elevado nível de polinsaturados (PUFA) dos quais se salientam os da série omega-3 de cadeia longa. Entre estes últimos, destacam-se como mais

importantes os ácidos eicosapentaenóico (EPA, 20:5 $\omega$ 3) e docosahexaenóico (DHA, 22:6 $\omega$ 3) que constituem cerca de 90% do total destes compostos e por apresentarem propriedades hipolipídicas, hipotensivas e anti-inflamatórias. Deste modo, a ingestão de peixe e óleos de peixe é benéfica na prevenção da doença coronária, acidente vascular cerebral, controlo da hipertensão e diabetes, combate a algumas formas de cancro, tratamento da artrite reumatóide, psoríase, esclerose múltipla, asma, colite ulcerativa e perturbações do sistema imunitário (Simopoulos, 1997).

### 2.3.1.5. COLESTEROL

O colesterol é o esteroide que se encontra presente em maior quantidade nos animais incluindo os produtos da pesca, que pode exceder 90% do total dos esteróides (Nunes *et al.*, 2003).

Este pode ocorrer na forma livre (não esterificado) ou esterificado com os ácidos gordos saturados e insaturados (Wąsowicz, 2003; Belitz *et al.*, 2004) e algumas proteínas (IOM, 2005).

O colesterol livre é um componente integral das membranas celulares e ponto de partida para a síntese de hormonas esteróides, como o estrogénio, testosterona e aldosterona, bem como de ácidos biliares (Huss, 1995; Kołakowska & Sikorski, 2003<sup>b</sup>; Wąsowicz, 2003; Belitz *et al.*, 2004; IOM, 2005).

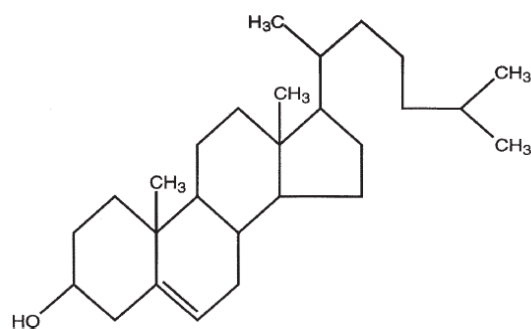


Figura 2.6: Representação do colesterol (adaptado de Tocher, 2003).

Os níveis de colesterol na grande maioria dos peixes situam-se entre 20 e 85 mg/100 g (Nunes *et al.*, 2008). Oehlenschläger (2006) refere que podem-se observar consideráveis variações do teor deste esteroide entre e dentro da mesma espécie influenciadas por vários factores, tais como local de captura, época do ano, comprimento e sexo (Oehlenschläger, 2000 e 2006).

Estudos realizados indicam que o elevado consumo de colesterol na dieta alimentar contribui para o aumento do risco de aparecimento de doenças cardiovasculares. Este facto é particularmente importante quando o consumo de colesterol na dieta se encontra associado ao aumento do consumo de ácidos gordos saturados de ocorrência natural ou hidrogenados (Wąsowicz, 2003; IOM, 2005). Desta forma, altos teores de colesterol no plasma sanguíneo, facto muitas vezes associado a dietas gordas enriquecidas em colesterol, têm contribuído para o aumento do aparecimento de doenças cardiovasculares (IOM, 2005) como a aterosclerose. Esta doença pode provocar inúmeras sequelas incluindo, entre outras, ataques cardíacos e doença vascular periférica. Nos países desenvolvidos, esta é a principal causa de morte, superior à provocada por doenças degenerativas. No entanto, é aceite pela comunidade científica, que o consumo de pescado tem efeito benéfico na redução dos riscos de doenças cardiovasculares (IOM, 2005).

---

### 2.3.1.6. CLORETOS

O sal ou cloreto de sódio (NaCl), uma substância essencial aos processos vitais, é o segundo aditivo mais usado na alimentação, como agente que confere paladar ou aumenta-o ou para conservar os alimentos (Reddy *et al.*, 1991).

Como já foi referido anteriormente esta função do sal no bacalhau salgado seco é decisiva, pois é através da sua utilização que se promove a conservação deste alimento. Na verdade, o sal, mercê do mecanismo osmótico, penetra nos tecidos e, fazendo-lhe perder uma certa percentagem de água, endurece aqueles, ao mesmo tempo que forma uma combinação proteica-salina, tornando o meio menos favorável à evolução microbiana e à actividade diastásica (Freixo, 1958).

No processo da salga e seca tem lugar uma absorção de sal e uma considerável perda de água, originando um produto salgado com um teor proteico relativamente elevado. As características químicas e sensoriais do produto final são condicionadas não só pelos processos de salga e seca, mas também pelo tipo de sal e qualidade intrínseca da matéria-prima (Pedro *et al.*, 2002).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 25/2008, de 28 de Janeiro, o bacalhau salgado seco e espécies afins salgadas após a maturação físico-química por acção do sal deve apresentar um teor de igual ou superior a 16% expresso em cloreto de sódio.

De acordo com Freixo (1958), em peixes salgados secos com teor de sal abaixo do indicado é notória, através de um simples exame de palpação, uma falta de consistência nas fibras musculares,

em especial nas regiões cefálicas e central do peixe. Aliada a uma diminuição da concentração salina está a presença de uma maior percentagem de humidade, com cheiros característicos mais ou menos pronunciados.

### 2.3.2. MINERAIS

Os produtos da pesca, em comparação com outros alimentos, constituem uma importante fonte de substâncias minerais sendo mesmo considerados como uma excelente fonte de selénio, iodo e fósforo (Lall, 1995, Nunes *et al.*, 2008). No entanto, tal como outros compostos, a concentração dos minerais nos produtos da pesca pode variar com diversos factores intrínsecos (como a espécie, comprimento, idade, sexo e maturidade sexual) e extrínsecos (como a área geográfica, época do ano e alimento) (Lall, 1995; Belitz *et al.*, 2004, Capelli *et al.*, 2008).

Os produtos da pesca e aquacultura, têm na sua composição maioritariamente 90 elementos químicos que ocorrem naturalmente no meio aquático. Para além de carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre, que se encontram em maior proporção por serem estruturais ou de constituição, destacam-se seis macronutrientes - magnésio, fósforo, sódio, potássio, cloro e cálcio que estão presentes na ordem de grama por quilograma (g/kg). Os restantes elementos encontram-se em concentrações mais baixas (mg ou µg por kg) (Lall, 1995).

O teor total de minerais pode variar, na maior parte das espécies, entre 0,8 e 2,0% (Nunes *et al.*, 2008). Os produtos marinhos, em comparação com outros alimentos, apresentam uma enorme variedade de substâncias minerais. Em grande número de espécies verifica-se a seguinte ordem decrescente de concentrações:  $K > P > Na > Mg > Ca > Zn > Fe$  (Nunes *et al.*, 2008).

Do ponto de vista biológico, os minerais dividem-se em duas categorias: essenciais, os quais são utilizados em pequenas concentrações e cujas funções metabólicas vitais dos diferentes organismos são conhecidas; e não-essenciais, cujas funções metabólicas são desconhecidas (Belitz & Grosch, 1999; Çelik & Oehlenschläger, 2004<sup>b</sup>).

---

#### 2.3.2.1. MINERAIS ESSENCIAIS

Um elemento diz-se essencial, quando é necessária uma quantidade específica dele, quer para garantir a manutenção, quer para assegurar o desenvolvimento do organismo. O excesso ou a

deficiência desse elemento provoca estados patológicos, podendo inclusivamente levar à sua morte (Oehlenschläger, 1997).

Todos os elementos considerados essenciais são indispensáveis aos organismos vivos, porque participam na formação e desenvolvimento dos dentes e ossos (constituintes do esqueleto), regulação de processos fisiológicos, manutenção de sistemas coloidais (pressão osmótica, viscosidade, difusão), regulação de fluidos, produção de energia e regulação do equilíbrio ácido-base e na transmissão do impulso nervoso, bem como na contracção muscular. São também importantes componentes das hormonas e centros activos de inúmeras enzimas (Lall, 1995, Belitz & Grosch, 1999).

Os elementos minerais, no que diz respeito à quantidade em que são utilizados pelo organismo e em que existem nos alimentos, são divididos em dois grupos:

Macroelementos: encontram-se em quantidades relativamente elevadas - ex.: potássio, sódio, fósforo, cálcio e magnésio.

Microelementos ou oligoelementos: encontram-se em concentrações vestigiais - ex.: cobre, zinco, ferro e manganês (Lall, 1995; Oehlenschläger, 1997).

O sódio, o potássio, e o magnésio são elementos importantes na constituição da matéria viva e pelo facto de estarem presentes no peixe em estudo, iremos fazer, a seu respeito, uma abordagem sucinta. O mesmo será feito para os microelementos zinco, cobre, ferro e manganês.

---

### 2.3.2.2. MACROELEMENTOS ESSENCIAIS

No Tabela 2.3 apresenta-se teores médios de alguns minerais na parte edível do bacalhau e algumas espécies afins.



Tabela 2.3: Teores médios de alguns minerais no bacalhau e algumas espécies afins em mg por 100 g de parte edível (Bandarra *et al.*, 2004; Nunes *et al.*, 2008).

Produto	Potássio (mg/kg)	Fósforo (mg/kg)	Sódio (mg/kg)	Magnésio (mg/kg)	Cálcio (mg/kg)
Bacalhau	3620	2000	650	260	150
Abrótea	3580	2290	630	280	110
Maruca	2610	1810	1210	250	250

### 2.3.2.2.1. POTÁSSIO E SÓDIO

Os elementos com funções electroquímicas ocorrem nos meios biológicos na forma de catiões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e de aniões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Fraústo da Silva, 1985; Pigott & Tucker, 1990; Lall, 1995; Belitz & Grosch, 1999).

De um modo geral, verifica-se que a concentração intracelular de potássio é superior à do meio extracelular, passando-se o inverso com a concentração em sódio (Fraústo da Silva, 1985; Lall, 1995; Belitz & Grosch, 1999).

O potássio existe no interior das células, regulando a pressão osmótica e está envolvido no transporte através da membrana celular e na activação de enzimas glicolíticas e respiratórias (Belitz *et al.*, 2004). Interage com o sódio através de um mecanismo de transporte activo, designado por bomba  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  em todas as membranas celulares (IOM, 2004). O sódio é essencial na osmorregulação, no balanço ácido-base, no transporte activo através das membranas celulares e seu potencial, bem como na activação de algumas enzimas, como a amilase (Lall, 1995; Belitz *et al.*, 2004, IOM, 2004).

Segundo diversos autores (Lall, 1995; Belitz & Grosch, 1999), a concentração de potássio é sempre superior à do sódio na parte edível de peixes marinhos e de água doce, podendo atingir, nos peixes marinhos, níveis de 5000 mg/kg (Lall, 1995). No que respeita ao teor de sódio no pescado, este é relativamente baixo, o que o torna num alimento ideal para o regime alimentar (Martínez-Valverde *et al.*, 2000)

O consumo deficiente do potássio não é frequente, no entanto, pode provocar hipocaliémia, caracterizada por fraqueza muscular, arritmia cardíaca e intolerância à glucose. O seu excesso pode potenciar o aparecimento de hipercaliémia (IOM, 2004). No que diz respeito ao sódio, do ponto de vista nutricional, uma dose excessiva de sódio é mais provável que a sua deficiência. Assim, o

consumo excessivo de sódio está associado ao aumento da pressão sanguínea (Belitz & Grosch, 1999; IOM, 2004), fraqueza e decréscimo do volume extra celular de fluidos (Stults, 1981).

#### 2.3.2.2.2. MAGNÉSIO

A distribuição do magnésio no organismo é semelhante à do cálcio e fósforo, encontrando-se a sua maioria nos ossos e o restante nas células e tecidos moles (Lall, 1995).

É um elemento de suporte da vida, na medida que é um constituinte e activador de enzimas, nas funções nervosas e musculares, é estabilizador das membranas plasmáticas e intracelulares a baixas concentrações e é essencial para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos (Belitz & Grosch, 1999; Belitz *et al.*, 2004).

Os produtos da pesca são considerados fontes pobres de magnésio (Lall, 1995) estando uma grande parte deste elemento presente nas espinhas e escamas do peixe (Belitz *et al.*, 2004; Martínez-Valverde *et al.*, 2000).

Os sintomas da deficiência em magnésio provocam alterações ao nível neuromuscular, tetania, convulsões, acidentes cardiovasculares, entre outros. Por outro lado, o excesso de magnésio está associado a diarreia, vômitos, hipotensão e depressão do sistema nervoso central e periférico (Stults, 1981; Fraústo da Silva, 1985).

#### 2.3.2.3. MICROELEMENTOS ESSENCIAIS

A Tabela 2.4 mostra a concentração de alguns microelementos para o bacalhau e espécies afins.

Tabela 2.4: Teores médios de alguns minerais no bacalhau e espécies afins em mg por 100 g de parte edível (Bandarra *et al.*, 2004; Nunes *et al.*, 2008)

Produto	Zinco (mg/kg)	Ferro (mg/kg)	Cobre (mg/kg)	Manganês (mg/kg)
Bacalhau	5	3	< 0,3	< 0,2
Abrótea	5	2	0,6	0,2
Maruca	7	2	0,3	< 0,2

Embora existam cerca de 15 microelementos considerados essenciais, apenas irá dar-se maior ênfase àqueles que foram objecto deste estudo.

### 2.3.2.3.1. ZINCO

---

O zinco é componente de várias enzimas e é activador de outras que actuam no crescimento, reprodução e no funcionamento normal do sistema imunitário e de outros processos fisiológicos, sendo por isso recomendada a sua ingestão regular nos períodos de crescimento (Lall, 1995).

Este metal está presente nos produtos da pesca em quantidades moderadas (Simopoulos, 1997), no entanto Lall (1995) refere que o músculo do peixe, de uma maneira geral, é considerado uma fonte recomendada de zinco, quando comparado, por exemplo, com o dos animais domésticos. Entre diferentes espécies de peixe, o teor de zinco varia pouco de acordo com Oehlenschläger (1997).

A deficiência em zinco está associada a anorexia, raquitismo, paraqueratose, alopecia, hipogonadismo e dificuldades de cicatrização. Em contrapartida, o seu excesso provoca a febre dos fumos metálicos (febre e tremores), carência de aminoácidos no processo de nutrição que pode ter como consequência deficiências ósseas, anemia e alterações do crescimento (Belitz & Grosch, 1999; Goyer & Clarkson, 2001; Sivaperumal, *et al.*, 2007).

### 2.3.2.3.2. FERRO

---

O ferro está presente em todas as células dos organismos vivos e desempenha um papel vital em várias reacções bioquímicas. A maior parte deste encontra-se como constituinte da hemoglobina e mioglobina, e também nos citocromos e outras proteínas, tendo assim um papel importante no transporte, armazenagem e utilização do oxigénio (Lall, 1995). Este metal, está também presente em inúmeras enzimas (nomeadamente peroxidase, hidroxilase e catalase) sendo assim um componente essencial da dieta alimentar (Belitz & Grosch, 1999; Belitz *et al.*, 2004).

Verifica-se que o teor de ferro nos peixes é muito baixo comparado com o dos mamíferos (Watanabe *et al.*, 1997). O músculo escuro dos peixes apresenta concentrações de ferro superiores, cerca de três vezes mais, quando comparado com o claro (Lall, 1995).

A deficiência em ferro pode causar anemia e sintomas de fadiga. O excesso, que não ocorre numa dieta normal mas associado a uma ingestão excessiva de suplementos, anormal absorção de

ferro pelo tracto intestinal e transfusões de sangue. Apresenta sintomas como intoxicação aguda, vômitos, diarreia e problemas intestinais (Curry & Liu, 2010).

### 2.3.2.3.3. COBRE

---

Tal como o zinco, o cobre está no centro activo de inúmeras metaloenzimas, as quais estão envolvidas em reacções de catálise redox (oxidoreduções) (Lall, 1995; Belitz *et al.*, 2004; Siveperumal *et al.*, 2007) e, ainda é um componente do plasma sanguíneo, como cofactor para enzimas envolvidas no metabolismo da glucose e na síntese da hemoglobina, tecido conectivo e fosfolípidos (Lall, 1995).

Tal como no ferro, o músculo escuro dos peixes apresenta teores superiores de cobre, cerca de três vezes mais, em comparação com o músculo claro (Lall, 1995). Por outro lado, contrariamente ao verificado para o zinco, a concentração de cobre varia muito entre as diferentes espécies de peixe (Oehlenschläger, 1997). Numerosos estudos têm dado ênfase acerca do metabolismo do cobre nos peixes e dos efeitos tóxicos que este elemento pode causar, relacionados com a poluição em metais pesados, contudo, não é tóxico para os humanos a baixas concentrações (Çelik & Oehlenschläger, 2004<sup>b</sup>).

A deficiência em cobre pode provocar no Homem, perda de peso, anemia (deficiente incorporação do ferro na transferrina e nos reticulócitos), síndrome de Menke's em crianças (causando grave retardamento mental e no crescimento) (Goyer & Clarkson, 2001; Sivaperumal *et al.*, 2007), queratinização e pigmentação deficiente. O excesso pode provocar, entre outras, a denominada doença de Wilson, necrose hepática, cirrose e crises hemolíticas (Fraústo da Silva, 1985; Goyer & Clarkson, 2001).

### 2.3.2.3.4. MANGANÊS

---

O manganês é cofactor de um grande número de enzimas e, parte integral de metaloenzimas. É activador da piruvato carboxilase e manganês superóxido dismutase e, tal como outros iões divalentes, é activador de enzimas como a arginase, amino peptidase, fosfatase alcalina, lectinase ou enolase (Lall, 1995; Goyer & Clarkson, 2001).

Vários minerais, tais como o cálcio e o ferro, e possivelmente o zinco, reduzem a absorção de manganês, mas, por outro lado, o zinco e o cobre funcionam juntamente com este para activar a superóxido dismutase, uma enzima antioxidante importante (Lall, 1995).

O pescado não é uma boa fonte de manganês. Este encontra-se distribuído uniformemente no músculo, apresentando apenas pequenas variações na sua concentração (Sivaperumal *et al.*, 2007) sendo encontradas concentrações mais elevadas nos ossos (Lall, 1995).

A sua deficiência pode causar, entre outros, anomalias no crescimento, deformações e disfuncionalidade reprodutora (Goyer & Clarkson, 2001; Sivaperumal *et al.*, 2007). Mesmo em grandes quantidades, o manganês é relativamente não tóxico (Goyer & Clarkson, 2001; Belitz *et al.*, 2004).

---

### 2.3.3. METAIS CONTAMINANTES

São conhecidas as propriedades tóxicas de alguns metais que muitas vezes entram no organismo humano pela cadeia alimentar. Tal como outros contaminantes químicos, o mercúrio, cádmio e chumbo, podem ser introduzidos no alimento durante a fase da sua produção, processamento, armazenamento ou via exposição ambiental (Mídio & Martins, 2000).

No que diz respeito aos iões metálicos, grande parte das reacções químicas explicativas da sua toxicidade a nível celular dizem respeito a reacções que envolvem a transferência de electrões, formação de radicais livres oxigenados e influência nas cadeias do ADN, com as possíveis consequências de fenómenos de mutagenicidade, teratogenicidade, genotoxicidade e carcinogenicidade (Halliwell & Gutteridge, 2007).

No entanto, o risco para o ser humano devido à presença de metais tóxicos na cadeia alimentar pode ser influenciada por diversos factores, como a idade, estado de desenvolvimento, sistema imunitário, estilo de vida e dieta alimentar (Belitz & Grosch, 1999; Goyer & Clarkson, 2001).

Como referido anteriormente, o consumo de produtos da pesca apresenta inúmeros benefícios, no entanto estes podem também apresentar níveis de mercúrio, cádmio e chumbo nos seus tecidos, para os quais não se conhece nenhuma função essencial e, devido à sua toxicidade, representam um risco para o consumidor. Desta forma, conhecer os seus níveis no peixe é de grande interesse de forma a proteger a saúde pública (Burger & Gochfeld, 2005).

No pescado, estes metais podem ser concentrados, bioacumulados e/ou biomagnificados pelos organismos ao longo da cadeia trófica devido à sua presença no meio marinho, via poluição antropogénica ou natural. Por outro lado, a sua concentração nos tecidos dos peixes depende, tal como o referido para outros elementos, de factores endógenos (como a idade, sexo e condição

fisiológica) e exógenos (como temperatura, pH, concentração de oxigénio dissolvido na água) (Castro-González & Méndez-Armenta, 2008).

Para se avaliar a importância do estudo do teor de alguns dos elementos tóxicos nas partes edíveis da espécie estudada, é feita, de seguida, uma breve abordagem ao mercúrio, cádmio e chumbo.

---

#### 2.3.3.1. MERCÚRIO

O mercúrio é um elemento que existe naturalmente no ambiente, no entanto, a sua concentração tem vindo a aumentar devido à poluição provocada pela actividade humana e industrial (Nunes *et al.*, 2008).

O mercúrio é reconhecido como um elemento extremamente tóxico para os seres vivos. Este facto deve-se à possibilidade de inactivação de enzimas, contendo grupos com elevada afinidade para os iões deste elemento (especialmente grupos sulfidrílo) e também a efeitos sobre a permeabilidade de membranas celulares (Fraústo da Silva, 1985; Ramo *et al.*, 1993; Wilkins & Wilkins, 1997; Eisler, 2006).

Nenhum outro metal ilustra melhor a diversidade de efeitos causados pelas diferentes espécies químicas do que o mercúrio. Na base da especificação química, existem três formas de mercúrio: composto elementar, formas inorgânicas e formas orgânicas, cada uma das quais com as suas características toxicocinéticas e efeitos na saúde (Goyer & Clarkson, 2001; Eisler, 2006).

No meio aquático, o mercúrio encontra-se essencialmente sob a forma inorgânica, sendo convertido através de um processo de alquilação, por acção de certos microrganismos, em compostos tóxicos lipossolúveis, nomeadamente o metilmercúrio (Belitz & Grosch, 1999; Goyer & Clarkson, 2001; Eisler, 2006; Nunes *et al.* 2008; Hajeb *et al.*, 2009). Este composto orgânico é absorvido directamente pelos organismos aquáticos, concentrado, sendo transferido através da cadeia alimentar aos peixes, aves e aos seres humanos - biomagnificado (Fraústo da Silva, 1985; Ramo *et al.*, 1993; Belitz & Grosch, 1999; Eisler, 2006; Magalhães *et al.*, 2007).

A principal fonte de mercúrio na dieta alimentar é o pescado, especialmente para o caso dos grandes predadores do topo da cadeia trófica, encontrando-se este maioritariamente, cerca de 90%, sob a forma de metilmercúrio (Eisler, 2006; Afonso *et al.*, 2008; Nunes *et al.*, 2008).

O risco associado ao consumo deste contaminante varia consideravelmente com a população alvo. Assim, a diversidade e quantidade de pescado consumido por uma população predispõem à ingestão de diferentes teores de mercúrio. Desta forma, o consumo de produtos da pesca com elevados níveis de metilmercúrio, durante longos períodos de tempo, como é o caso de populações piscatórias, está associado a um risco de toxicidade mais elevado (Renzoni *et al.*, 1998; Eisler, 2006).

O metilmercúrio é um composto lipofílico facilmente absorvido. A absorção gastrointestinal, a partir do alimento, é de cerca de 90 a 95% enquanto a de sais de mercúrio inorgânico é de 7% (Goyer & Clarkson, 2001; Eisler, 2006; Castro-González & Méndez-Armenta, 2008). Atravessa a barreira hematoencefálica e a placentária e reage com os seus órgãos-alvo – os tecidos do cérebro (Goyer, 1996; Goyer & Clarkson, 2001; Eisler, 2006; Castro-González & Méndez-Armenta, 2008; Hajeb *et al.*, 2009). O metilmercúrio sofre uma biotransformação para compostos de mercúrio bivalente nos tecidos, por quebra da ligação carbono-mercúrio (Goyer & Clarkson, 2001).

Vários estudos sugerem que a ruptura da molécula de metilmercúrio origina a formação de radicais livres, os quais afectam as membranas lipídicas das células neuronais, provocando o seu dano (Miura *et al.* 1995). A esta situação não deve ser estranho o facto dos efeitos tóxicos do metilmercúrio poderem ser reduzidos por antioxidantes como o selénio (Lall, 1995; Eisler, 2006; Sivaperumal *et al.*, 2007) e a vitamina E (Parazo *et al.*, 1998; Eisler, 2006).

Os maiores efeitos provocados pela exposição ao metilmercúrio são os efeitos neurotóxicos nos adultos e o efeito tóxico nos fetos de grávidas expostas a este composto. A exposição pré-natal interrompe o processo do normal desenvolvimento do cérebro do feto (Renzoni *et al.*, 1998; Eisler, 2006). Tal como referido anteriormente, a principal fonte de exposição, na população em geral, é através do consumo de peixe, e o cérebro é o órgão mais afectado (Ramo *et al.*, 1993; Renzoni *et al.*, 1998; Goyer & Clarkson, 2001; Storelli *et al.*, 2003; Eisler, 2006; Hajeb *et al.*, 2009). O efeito genotóxico, de que resultam aberrações cromossómicas, também foi demonstrado em populações expostas ao metilmercúrio. O efeito neurotóxico manifesta-se com um entumescimento da boca, lábios e extremidades, dificuldade em articular palavras, sensação generalizada de debilidade, fadiga, incapacidade de concentração, perda de visão, audição e finalmente coma e morte. Observações neuropatológicas mostraram que tanto o cérebro como o cerebelo aparecem focos de necrose neuronal com processos de destruição celular (Ramo *et al.*, 1993; Goyer, 1996; Goyer & Clarkson, 2001; Eisler, 2006). Nos adultos o mercúrio orgânico provoca danos em células específicas de áreas como o córtex visual e o cerebelo. Os sintomas de envenenamento no homem são de instabilidade mental, perturbação nervosa e até paranóia (Fraústo da Silva, 1985; Storelli *et al.*, 2003).

Os sinais clínicos relacionados com sintomas de intoxicação ou com o quadro de neuropatologia, foram relatados em estudos epidemiológicos feitos no Japão, onde se verificou envenenamento causado pela ingestão de peixe anormalmente contaminado com mercúrio (devido a elevadas descargas de mercúrio na água) (Goyer & Clarkson, 2001; Belitz & Grosch, 1999; Eisler, 2006). Outro exemplo foi o ocorrido no Iraque, em 1972, onde se verificaram várias centenas de mortes por ingestão de farinha obtida de sementes tratadas com sais de mercúrio (Belitz & Grosch, 1999; Eisler, 2006) e em publicações relacionadas com a exposição ocupacional (Ramo *et al.*, 1993; Eisler, 2006).

---

### 2.3.3.2. CÁDMIO

O cádmio é um metal de transição que está presente de forma natural na constituição da crosta terrestre e pode ser encontrado puro ou combinado com outros elementos, como o oxigénio, o cloro e o sulfato. Muitas vezes designado como “metal pesado”, este elemento pode também ser emitido para o ar, solo e água através de operações mineiras, uso de fertilizantes, indústria de produção de baterias e metalúrgicas, processos de galvanoplastia, proveniente da queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos (Belitz & Grosch, 1999; Goyer & Clarkson, 2001; ATSDR, 2008<sup>b</sup>).

No organismo humano este metal compete com o zinco, cobre e ferro podendo inibir a sua absorção (Castro-González & Méndez-Armenta, 2008) e substituir o cálcio nas ligações químicas (ATSDR, 2008<sup>b</sup>). O cádmio também apresenta uma grande afinidade para os grupos tiol (Halliwell & Gutteridge, 2007), perturbando o metabolismo dos aminoácidos sulfurados e o funcionamento de numerosas enzimas (Ramo *et al.*, 1993).

A principal fonte de ingestão de cádmio para a população em geral (não fumadora) é a sua alimentação e, deste modo, a absorção deste elemento presente em alimentos ou bebidas contaminadas acontece ao nível do tracto gastrointestinal. Este metal é facilmente encontrado na sua forma iónica na água, mas nos alimentos aparece, geralmente, complexado com uma variedade de ligandos, que incluem proteínas (como as metalotioninas) (Peraza *et al.*, 1998; Goyer & Clarkson, 2001).

No meio aquático o cádmio pode existir na forma de ião hidratado ou como complexo iónico com outras substâncias inorgânicas ou orgânicas. As formas solúveis migram na água, enquanto as insolúveis se depositam e ficam adsorvidas nos sedimentos, podendo posteriormente serem



introduzidas na cadeia alimentar de organismos aquáticos que podem acumular este elemento (ATSDR, 2008<sup>b</sup>). A acumulação nos animais aquáticos pode ocorrer de forma directa, por captação através de membranas corporais, ou indirecta, pela absorção a nível tracto digestivo de alimentos ingeridos. No entanto, a acumulação depende de vários factores como o teor a que os organismos estão expostos, o tempo de exposição, velocidade de depuração, massa corporal, profundidade do habitat e época do ano (Ramo *et al.*, 1993).

No peixe, a concentração de cádmio no músculo é relativamente baixa, entre 0,01 e 0,1 mg/kg, encontrando-se principalmente nos órgãos internos como fígado e rim (Belitz & Grosch, 1999; Goyer & Clarkson, 2001; ATSDR, 2008<sup>b</sup>; Castro-González & Médez-Armenta, 2008).

Os sintomas mais comuns no ser humano, após a ingestão de alimentos contaminados com elevadas concentrações incluem náuseas, vômitos e dores abdominais (Peraza *et al.*, 1998; Goyer & Clarkson, 2001).

Na intoxicação crónica, o período de latência é muito variável, em geral de 5 a 10 anos. Durante a primeira fase, existe uma descoloração dos dentes, perde-se o sentido do gosto e a boca fica ressequida. Posteriormente, o número de glóbulos vermelhos diminui devido às lesões que se produzem na medula óssea. São sentidas dores lombares muito fortes que podem imobilizar o paciente por longos períodos de tempo. Em animais verificaram-se efeitos teratogénicos, carcinogénicos, retardamento do crescimento e anemia entre outros (Ramo *et al.*, 1993). No Homem, existem evidências que sugerem que o cádmio é cancerígeno (grupo 1 - IRAC- “International Agency for Research on Câncer”). Outros efeitos observados, quer em humanos ou animais, incluem efeitos hepáticos, imunológicos, hematológicos e alterações reprodutivas (ATSDR, 2008<sup>b</sup>).

---

### 2.3.3.3. CHUMBO

O chumbo pode ter origem natural no entanto esta é mínima quando comparada com as de origem antropogénica. A contaminação do ambiente por chumbo é devida à industrialização e à utilização de gasolina (contendo chumbo) como combustível, contudo desde a introdução da gasolina sem chumbo que se tem verificado uma grande redução da contaminação (ATSDR, 2008<sup>a</sup>). Existem outras fontes de contaminação, tais como a utilização de chumbo nos utensílios de cozinha, nos canos e em tintas (Belitz & Grosch, 1999; Goyer & Clarkson, 2001; Belitz *et al.*, 2004; ATSDR, 2008<sup>a</sup>; Castro-González & Médez-Armenta, 2008).

Intoxicações por chumbo incluem efeitos decorrentes da sua acção no sistema nervoso central e renal. Todavia, este tipo de intoxicação passou a ser bastante incomum graças às várias regulamentações impostas para a obtenção de chumbo e seus compostos, bem como o seu emprego industrial (Goyer & Clarksom, 2001). Como tal, as exposições não ocupacionais estão restritas às que ocorrem através da dieta alimentar, que representa a principal fonte de absorção diária de compostos inorgânicos para a população em geral, apesar de serem poucos os relatos de casos de intoxicação através deste tipo de exposição. Compostos orgânicos de chumbo não estão presentes em alimentos (Mídio & Martins, 2000).

A absorção de chumbo ao nível do tracto gastrointestinal depende das propriedades físico-químicas do metal, como a sua forma química, e do estado fisiológico e nutricional do hospedeiro, como a idade (ex.: a absorção de compostos de chumbo solúvel ingerido parece ser maior nas crianças que nos adultos), jejum (absorção é menor na presença de alimentos), teores de cálcio e ferro na dieta (deficiência aumenta a absorção de chumbo), gravidez, entre outros. Os adultos absorvem cerca 5 a 15% do chumbo (Pb) ingerido e normalmente retêm menos de 5% do que absorvem. Nas crianças a absorção média pode variar entre 41,5% e 31,8%. Uma vez absorvido, o chumbo é transportado pelo sangue (cerca de 96-99%), principalmente dentro de eritrócitos e, em seguida, transferidos para os tecidos moles, incluindo o fígado, os rins e cérebro (tempo de semi-vida de 30 dias) e no tecido ósseo, onde se acumula com a idade (tempo de semi-vida de 10 a 30 anos) (Goyer & Clarkson, 2001).

Em ambientes marinhos as zonas costeiras mais perto de zonas urbanizadas são as mais afectadas, ou seja, onde se observam maiores concentrações de chumbo. É sabido que a persistência deste elemento na água e solo é grande, no entanto, a sua quantidade na água depende de factores como a temperatura, pH, pressão e teor de sais dissolvidos. De um modo geral, as concentrações de Pb são usualmente mais baixas em predadores de nível trófico mais elevado, como por exemplo os peixes carnívoros, do que nos encontrados em organismos bentónicos e algas (ATSDR, 2008<sup>a</sup>).

O chumbo pode apresentar toxicidade para o organismo na forma elementar, orgânica (nomeadamente o tetrametilchumbo e tetraetilchumbo) ou inorgânica. O principal risco é a toxicidade para o sistema nervoso, sendo as populações mais susceptíveis as crianças no período neonatal e em idade pré-escolar, e os fetos (Goyer & Clarkson, 2001).

Sintomas adversos da exposição aguda, sub-crónica e crónica incluem os efeitos neurológicos, neurocomportamentais e a nível do desenvolvimento (encefalopatias, défice de QI e auditivo, entre

outros), cardiovasculares, nefrotoxicidade, carcinogenicidade (em experimentação animal podem induzir neoplasia renal – grupo 2B (IRAC- International Agency for Research on Cancer) e efeitos sobre o sistema endócrino, gastrointestinal, hematopoiético, efeitos no músculo esquelético, reprodutivos (esterilidade, abortos e aumento da mortalidade neonatal), coma e morte (Goyer & Clarkson, 2001).

---

### 2.3.4. COR

A primeira impressão que a pessoa tem de um alimento é usualmente visual. A amplitude com que um consumidor aceita a variação na cor depende de uma ideia pré-formada daquilo que ele considera ser a aparência adequada de um alimento. Deste modo, uma preferência de cor é quase sempre estabelecida (Mackinney *et al.*, 1962).

A cor pode ser considerada como um critério útil de qualidade. Além disso, pode ser um indicador de vários tipos de alterações que ocorrem nos alimentos por deterioração. Para o produto, a amplitude de variações aceitáveis será limitada por critérios de qualidade que determinam tolerâncias de cor (Mackinney *et al.*, 1962).

A qualidade do bacalhau salgado seco tal como o seu valor comercial podem ser avaliados através da sua cor. Em particular, a preferência dos consumidores recai sobre o bacalhau claro e sem manchas. De acordo com Thoransdottir (2010), o bacalhau salgado seco produzido na Islândia e importado para Portugal, para efeitos de comercialização, é classificado em 3 graus distintos de qualidade utilizando-se para tal critérios como a cor, manchas, grossura da posta, fendas e defeitos mecânicos. Nesta classificação as posta mais claras são colocadas nos graus de maior qualidade.

A quantificação da cor é nos dada através de um referencial tridimensional de coordenadas cartesianas rectangulares,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  do sistema CIELab (sistema recomendado pela Comissão Internacional de Iluminação - CIE). Especificamente, o parâmetro  $L^*$  mede a luminosidade, o parâmetro  $a^*$  mede a variação da cor na gama que vai do verde (valores negativos de  $a^*$ ) ao vermelho (valores positivos de  $a^*$ ) e o parâmetro  $b^*$  mede a variação da cor na gama que vai do azul (valores negativos de  $b^*$ ) ao amarelo (valores positivos de  $b^*$ ). Estas coordenadas podem ser combinadas de forma a se obterem outros parâmetros importantes para a avaliação da cor, croma e brancura (Cardoso *et al.*, 2008) (Figura 2.7 e Figura 2.8).

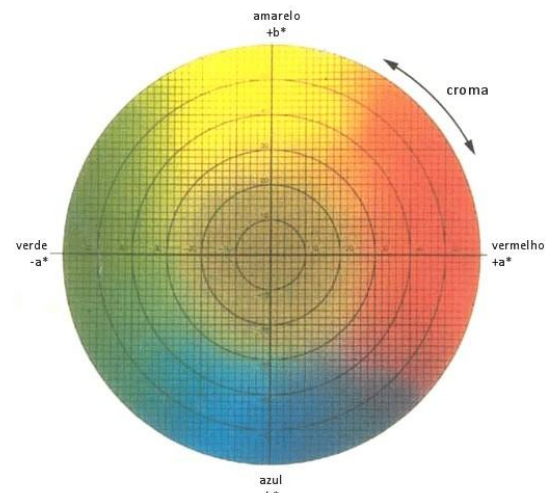


Figura 2.7: As coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  do espaço colorimétrico CIELab. ([http://www.starcolor.co.th/graphic/cie\\_ab.gif](http://www.starcolor.co.th/graphic/cie_ab.gif))

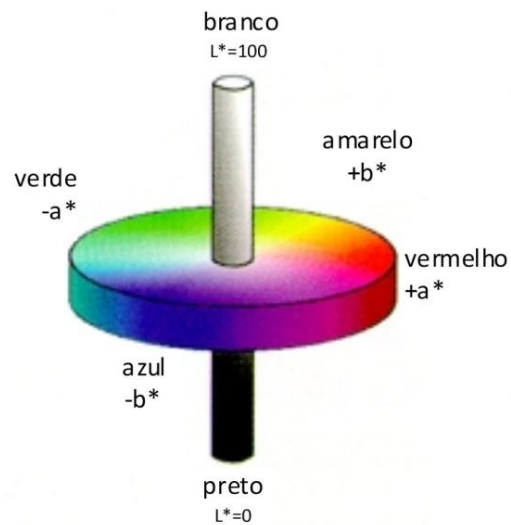


Figura 2.8: No espaço colorimétrico CIELab a coordenada  $L^*$  é perpendicular ao plano das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  (Cardiff University, 2011).

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1. AMOSTRAGEM / MATÉRIA-PRIMA

Para a realização do presente trabalho foram utilizadas 31 amostras de bacalhau salgado seco, adquiridas em diferentes retalhistas portuguesas, durante o ano de 2010.

Após chegada ao laboratório, as amostras foram identificadas (número e data) e armazenadas a + 7 °C, de acordo com o descrito pelo Decreto-Lei nº 25/2005, de 28 de Janeiro, até posterior análise.

#### 3.1.1. BACALHAU SALGADO SECO

As amostras de bacalhau salgado seco apresentavam-se como peixes inteiros. Assim, começou-se por remover o excesso de sal da parte superficial do peixe. Seguidamente, retirou-se várias tiras transversais, incluindo a pele e as espinhas, cada uma com 2 cm de largura e separadas entre si por 4 cm, conforme descrito no Decreto-Lei nº 25/2005, de 28 de Janeiro (Figura 3.1). A primeira tira foi retirada de entre as barbatanas anais do bacalhau salgado seco e a última tira foi retirada abaixo das barbatanas peitorais.

As tiras de 2 cm, obtidas de cada amostra como anteriormente descrito, foram homogeneizadas, passando-as várias vezes pelo moinho granulador (Retsch, GM 200).

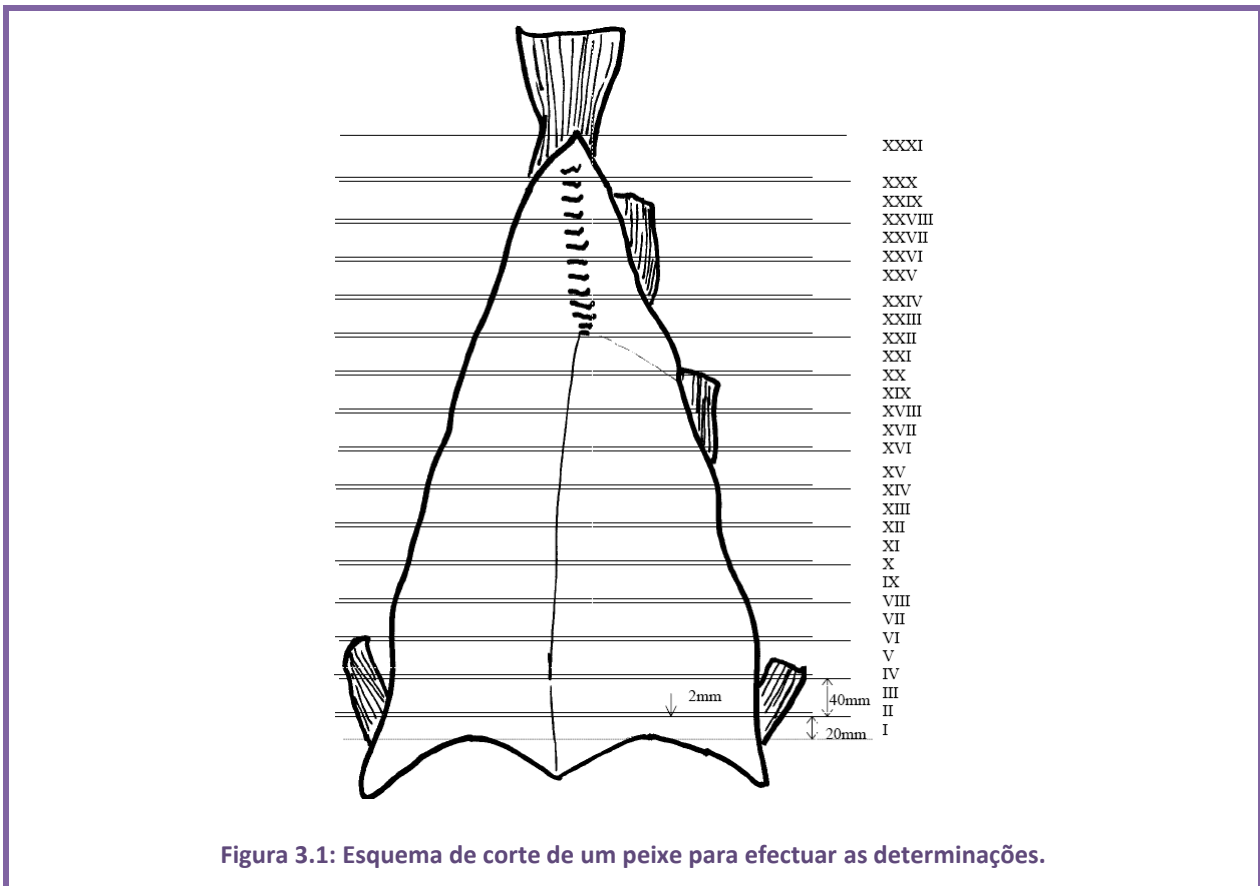


Figura 3.1: Esquema de corte de um peixe para efectuar as determinações.

### 3.1.2. BACALHAU SALGADO SECO DEMOLHADO E APÓS COZEDURA

As tiras de 4 cm, obtidas de cada amostra como anteriormente descrito, foram colocadas num recipiente dentro de água à temperatura ambiente, durante 24 horas, tendo esta sido renovada duas vezes durante a demolha. Por fim, removeu-se o excesso de água e uma parte das postas foram homogeneizadas, passando-as várias vezes pelo moinho granulador (Retsch, GM 200). A outra parte das postas foram sujeitas à cozedura, efectuada de acordo com o processo culinário usual, num tacho com água a ferver durante 10 minutos, usando uma relação peixe/água de 1:2. De seguida, removeu-se o excesso de água e homogeneizou-se as postas, passando-as várias vezes pelo moinho granulador (Retsch, GM 200).

Do total de bacalhau salgado seco amostrados, utilizados no estudo de humidade vs. cloretos, foi seleccionado um conjunto representativo destes para as restantes análises.

As amostras homogeneizadas, que não foram imediatamente para análise, foram colocadas em sacos de plástico, devidamente identificados, embalados sob vácuo (Multivac) e armazenados a – 20 °C até posterior análise.

O material de laboratório utilizado nas análises encontrava-se lavado e/ou descontaminado ( $\text{HNO}_3$  a 20%, v/v), tendo em conta a análise a realizar e de modo a evitar qualquer tipo de contaminação. O moinho granulador (Retsch, GM 200) utilizado na homogeneização das amostras possuía uma lâmina de titânio.

### 3.2. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

#### 3.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA APROXIMADA

---

##### 3.2.1.1. HUMIDADE

O teor de humidade foi determinado com base no método descrito na NP 2282 (IPQ, 2009<sup>6</sup>) e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

##### 3.2.1.1.1. RESUMO DO PROCESSO

---

Dispersão da toma e secagem a  $105 \pm 2$  °C, até obtenção de massa constante.

##### 3.2.1.1.2. APARELHOS E UTENSÍLIOS

---

- Material de uso corrente no laboratório.
- Balança analítica de precisão (Mettler Toledo, AG 204).
- Cápsulas com fundo plano de porcelana.
- Estufa de secagem, regulável a  $105 \pm 2$  °C (Memmert, ULE 500).
- Exsicador.

##### 3.2.1.1.3. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

---

Pesou-se para a cápsula, previamente tarada, cerca de 10 g da amostra, com o rigor de 0,001 g.

De seguida colocou-se a secar em estufa a  $105 \pm 2$  °C, durante 1 noite.

No dia seguinte, retirou-se a cápsula da estufa e colocou-se imediatamente no exsicador, deixou-se arrefecer, pelo menos durante 30 minutos, e pesou-se.

#### 3.2.1.1.4. RESULTADOS

---

Calculou-se o teor de humidade, expresso em grama por 100 g de amostra, usando a seguinte equação:

$$100 - \left( \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100 \right)$$

Sendo:

**m<sub>1</sub>**: a massa, em gramas, da cápsula;

**m<sub>2</sub>**: a massa, em gramas, da toma para análise;

**m<sub>3</sub>**: a massa, em gramas, do conjunto cápsula e toma para análise, após a secagem.

Os resultados apresentam-se arredondados às décimas.

---

#### 3.2.1.2. PROTEÍNA

O método de determinação do teor de proteína foi baseado na NP 4488 (IPQ, 2009<sup>e</sup>) e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

##### 3.2.1.2.1. RESUMO DO PROCESSO

---

Digestão da amostra com ácido sulfúrico, alcalinização do extracto com hidróxido de sódio, destilação por arrastamento de vapor para libertação do amoníaco e sua recepção numa solução de ácido bórico seguida de uma volumetria de neutralização.

##### 3.2.1.2.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

---

- A água utilizada era ultra pura (obtida pelo o sistema Milli-Q Plus Millipore).



- Ácido sulfúrico concentrado 95-97% (m/m) (Fluka).
- Pastilhas Kjeltab S/3,5 (catalizador).
- Solução de hidróxido de sódio a 40%(m/v).
- Solução de ácido bórico a 1% (m/v) com indicador incorporado.
- Vermelho de metilo (Merck).
- Verde bromocresol (Merck).
- Solução de ácido clorídrico a 0,1 N (Merck).
- Hidróxido de sódio 99% (m/m) (Merck).
- Ácido bórico 99,8% (m/m) (Merck).

### 3.2.1.2.3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

---

- Material de uso corrente no laboratório.
- Tubos de Kjeldahl.
- Balança analítica de precisão (Mettler Toledo, AG 204).
- Aparelho para digestão das amostras (Tecator, Digestion System 20 – 1015 Digester).
- Aparelho de destilação (Tecator, Kjeltac Auto – 1035 Analyzer) (Figura 3.2).

### 3.2.1.2.4. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

---

Pesou-se para papel de filtro cerca de 0,5 g de amostra com o rigor de 0,001 g e colocou-se num tubo de Kjeldahl. Adicionou-se uma pastilha de catalizador e 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Colocou-se no aparelho de digestão e deixou-se digerir até que a solução se apresentasse cor de laranja suave. Deixou-se arrefecer os tubos e procedeu-se à destilação da amónia, de acordo com as instruções do aparelho.

### 3.2.1.2.5. RESULTADOS

Os resultados do teor de proteína bruta dado pelo equipamento basearam-se na seguinte equação:

$$\left[ \frac{14 \times (V_a - V_b) \times N \times 6,25}{n/1000} \right] \times 100$$

Sendo:

**V<sub>a</sub>**: o volume, em mililitros, da solução de ácido clorídrico de título conhecido, gasto na titulação da amostra;

**V<sub>b</sub>**: o volume, em mililitros, da solução de ácido clorídrico de título conhecido, gasto na titulação do branco;

**N**: concentração, expressa em normalidade, da solução de ácido clorídrico;

**m**: massa, em gramas, da toma para análise.

O resultado apresenta-se arredondado às décimas.



Figura 3.2: Aparelho de destilação (Tecator, Kjeltec Auto – 1035 Analyzer)

### 3.2.1.3. CINZA TOTAL

O teor de cinza total foi determinado baseado no método descrito na NP 2032 (IPQ, 2009<sup>b</sup>) e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

#### 3.2.1.3.1. RESUMO DO PROCESSO

Secagem da amostra, seguida de carbonização, incineração a uma temperatura de  $500 \pm 25$  °C e determinação da massa do resíduo.

#### 3.2.1.3.2. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- Material de uso corrente no laboratório.

- Balança analítica de precisão (Mettler Toledo, AG 204).
- Cápsulas de porcelana.
- Estufa de secagem, regulável a  $105 \pm 2$  °C (Memmert, ULE 500).
- Placa de aquecimento (Schott-Geräte, CK 111).
- Mufla, regulável a  $500 \pm 25$  °C (Heraeus, tipo MR 170 E).
- Exsicador.

### 3.2.1.3.3. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

---

Pesou-se cerca de 5 g de amostra, com o rigor de 0,001 g, para uma cápsula previamente tarada. Colocou-se a cápsula, para secagem da amostra, na estufa a pelo menos 100 °C durante uma noite. Transferiu-se a cápsula para a mufla e aumentou-se progressivamente a temperatura até  $500 \pm 25$  °C e deixou-se durante a noite para incineração. Retirou-se a cápsula da mufla, deixou-se arrefecer em exsicador e pesou-se. Repetiu-se as operações de incineração, arrefecimento e pesagem até que duas pesagens sucessivas não diferissem entre si em mais de 0,001 g.

### 3.2.1.3.4. RESULTADOS

---

Calculou-se o teor de cinza total, expresso em gramas por 100 g de amostra, usando a seguinte equação:

Sendo:

$m_1$ : a massa, expressa em gramas, da cápsula vazia;

$m_2$ : a massa, expressa em gramas, da cápsula com a toma;

$m_3$ : a massa, expressa em gramas, da cápsula com o resíduo.

Os resultados apresentam-se arredondados às centésimas.

#### 3.2.1.4. GORDURA LIVRE

O teor de gordura livre foi determinado baseado no método descrito na NP 1972 (IPQ, 2009<sup>a</sup>) e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

##### 3.2.1.4.1. RESUMO DO PROCESSO

Extracção da matéria gorda da amostra seca, com éter etílico. Eliminação do solvente por evaporação, secagem e pesagem.

##### 3.2.1.4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

- Sulfato de sódio anidro 99,8% (m/m) (Panreac).
- Éter etílico (José M. Vaz Pereira) (solvente de extracção).

##### 3.2.1.4.3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- Material de uso corrente no laboratório.
- Balança analítica de precisão (Mettler Toledo, AG 204).
- Papel de filtro, isento de gordura.
- Cartucho de extracção em papel de filtro isento de gordura.
- Aparelho de extracção constituído por bateria de aquecimento (SBS, PC 6L), balões de fundo plano (250 ml) e extractores de Soxhlet (Figura 3.3).
- Estufa regulável a  $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$  (Memmert, ULE 500).
- Exsicador.



Figura 3.3: Aparelho de extracção constituído por bateria de aquecimento (SBS, PC 6L)

### 3.2.1.4.4. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

---

Pesou-se cerca de 10 g de amostra, com o rigor de 0,001 g. Adicionou-se uma quantidade igual de sulfato de sódio anidro à toma para análise e transferiu-se quantitativamente para o cartucho de extracção, arrastando todos os vestígios da toma com papel de filtro humedecido em solvente de extracção, que se introduz igualmente no cartucho. Fechou-se o papel de filtro, isento de gordura e colocou-se no aparelho de extracção. Colocou-se 80 ml de solvente num balão previamente seco em estufa, durante 1 hora, arrefecido em exsiccador e tarado, e no extractor uma quantidade suficiente para cobrir o cartucho. Colocou-se o balão com o extractor no aparelho de extracção durante 7 horas. Após a extracção, retirou-se o balão e eliminou-se o solvente utilizando uma placa de aquecimento a cerca de 35 °C. De seguida colocou-se o balão, que continha o extracto, em estufa, durante 1 hora e, após arrefecimento no exsiccador, pesou-se. Repetiu-se as operações de aquecimento, arrefecimento e pesagem até que duas pesagens sucessivas não diferissem entre si em mais de 0,1% da massa da toma do ensaio.

### 3.2.1.4.5. RESULTADOS

---

Calculou-se o teor de matéria gorda livre, expresso em gramas por 100 g de amostra, usando a seguinte equação:

—

Sendo:

**m<sub>1</sub>**: a massa, expressa em gramas, da toma para ensaio;

**m<sub>2</sub>**: a massa, expressa em gramas, do balão de extracção;

**m<sub>3</sub>**: a massa, expressa em gramas, do balão de extracção com o extracto após secagem.

Os resultados apresentam-se arredondado às décimas.

### 3.2.1.5. COLESTEROL

A determinação do teor de colesterol foi baseada no método descrito por Naemmi *et al.* (1995), posteriormente modificado por Oehlenschläger (2000) e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

#### 3.2.1.5.1. RESUMO DO PROCESSO

---

Hidrólise alcalina (saponificação) da amostra liofilizada. Extração dos esteróis usando um solvente não polar e posterior quantificação do colesterol por cromatografia gasosa.

#### 3.2.1.5.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

---

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico para cromatografia (Merck) e foi utilizada água ultra pura (obtida pelo sistema Milli-Q Plus Millipore).

- Ciclohexano > 99,9% (m/m).
- Metanol 99,8% (m/m).
- n-Hexano  $\geq$  98,0% (m/m).
- Sulfato de sódio anidro 99,9% (m/m).
- Hidróxido de potássio  $\geq$  85% (m/m).
- Solução metanólica saturada de hidróxido de potássio.
- Padrão de Colesterol  $\geq$  99,0% (m/m) (Sigma).
- Cloreto de magnésio 99% (m/m).
- Solução de cloreto de magnésio 1,0 M.
- 5 $\alpha$ -Colestano  $\geq$  97% (m/m) (Sigma).
- Solução de 5 $\alpha$ -colestano (0,5 mg/ml) em n-hexano.
- Solução padrão: a partir do padrão de colesterol preparou-se uma solução de 1 mg/ml em n-hexano.

### 3.2.1.5.3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- Material de uso corrente no laboratório.
- Liofilizador (Edwards, Modulyo).
- Balança com precisão de 0,0001 g (Mettler, AT 201).
- Tubos de vidro com rosca.
- Caixas de Petri.
- Frascos para injeção.
- Agitador vórtex (Heidolph, Reax control).
- Banho termostático (Kottermann, 3047).
- Centrífuga (Sigma, 2K15 B).
- Evaporador de amostras (Reach, Therm III).
- Cromatógrafo de fase gasosa (Varian Star 3400 Cx) (Figura 3.4), equipado com um auto-amostrador e um detector de ionização de chama.



Figura 3.4: Cromatógrafo de fase gasosa (Varian 3400).

### 3.2.1.5.4. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

Congelou-se uma fracção da amostra homogeneizada, distribuída uniformemente numa caixa de Petri, e colocou-se no liofilizador durante 48 horas (a uma temperatura de  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  e uma pressão de aproximadamente  $10^{-1}$  atmosferas). Após liofilizadas, as amostras foram novamente homogeneizadas.

Pesou-se 250 mg de amostra liofilizada para tubos de vidro com rosca e adicionou-se 100  $\mu\text{L}$  de 5 $\alpha$ -colestano (0,5 mg/ml em n-hexano) e 2,5 ml de uma solução metanólica saturada de KOH. Agitou-se em vórtex durante 1 minuto e colocou-se num banho a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos. Deixou-se arrefecer (até temperatura abaixo dos  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e juntou-se 0,5 ml de uma solução de cloreto de magnésio (1,0 M) e 2,5 ml de ciclohexano. Agitou-se durante 2 minutos em vórtex e centrifugou-se a 2000 g (4 minutos). Passou-se o sobrenadante por uma coluna preparada com algodão e sulfato de sódio anidro e recolheu-se num frasco para injeção de 2 ml. Quando necessário, concentrou-se as amostras evaporando o solvente com o auxílio de um evaporador de amostra (sob atmosfera de

azoto). Analisou-se o teor de colesterol num cromatógrafo em fase gasosa e injectou-se um volume de amostra de 2 µl.

As condições utilizadas foram as seguintes: na separação usou-se hélio como gás de arraste e uma coluna capilar e sílica J&W Scientific (Folsom, USA) CP-Sil 8 CB (0,25 mm d.i. x 30 m x 0,25 µm de) sujeita a uma temperatura isotérmica de 280 °C. A temperatura do injector e detector foram de 285 °C e 300 °C, respectivamente, e a razão de “split” de 1:100.

#### Curva de calibração

---

Traçou-se a curva de calibração a partir das leituras obtidas para as soluções 25; 50; 100; 200 e 250 µg de colesterol com uma quantidade fixa de 5-α-colestano (utilizou-se como solvente n-hexano).

#### 3.2.1.5.5. RESULTADOS

---

O colesterol foi identificado e quantificado por comparação com os tempos de retenção de padrões.

Calculou-se o teor de colesterol, expresso em miligramas por 100 g de amostra, usando a seguinte equação:

\_\_\_\_\_

Sendo:

**C:** concentração de colesterol, expresso em microgramas;

**P:** massa, expresso em gramas, da toma para análise;

**H:** humidade, expressa em percentagem.

Os resultados apresentam-se arredondado às centésimas.



### 3.2.1.6. CLORETOS

O teor de cloretos foi determinado baseado no método descrito na NP 2929 (IPQ, 2009<sup>d</sup>), no Decreto-Lei nº 25/2005, de 28 de Janeiro e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

#### 3.2.1.6.1. RESUMO DO PROCESSO

---

Precipitação dos cloretos por excesso de nitrato de prata e titulação desse excesso com tiocianato de amónio em presença de alúmen férrico.

#### 3.2.1.6.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

---

A água utilizada era ultra pura (obtida pelo o sistema Milli-Q Plus Millipore).

- Solução de nitrato de prata 0,1 N (Merck).
- Ácido nítrico 65% (m/m) (Merck).
- Solução saturada de sulfato de ferro e amónio (alúmen férrico)<sup>1</sup>.
- Solução de tiocianato de amónio 0,1 N.

#### 3.2.1.6.3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

---

- Material de uso corrente no laboratório.
- Balança analítica de precisão (Mettler Toledo, AG 204), no caso do bacalhau salgado seco demolido e cozido.
- Balança analítica de precisão (Mettler Toledo, PB4002-S), no caso do bacalhau salgado seco.
- Frascos de Erlenmeyers de 250 e 2000 ml.

---

<sup>1</sup> Utilizou-se cerca de 2 g de  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  para 1 ml de solução final

- Balões de 1000 ml.
- Pipetas volumétricas de 20 ml.
- Placa de aquecimento (Schott-Geräte, CK 111).
- Bureta graduada em 0,1 ml.

### 3.2.1.6.4. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

---

Pesou-se cerca de 10 g de bacalhau salgado seco, com o rigor de  $\pm 0,1$  g, para frasco de Erlenmeyer de 2000 ml. Adicionou-se cerca de 800 ml de água destilada e colocou-se a ferver durante 45 minutos. Deixou-se arrefecer, filtrou-se com gaze para balão aferido de 1000 ml, lavou-se muito bem o frasco Erlenmeyer e transferiu-se também as águas de lavagem e por fim completou-se o volume com água destilada. Retirou-se uma toma de 10 ml da solução preparada anteriormente ou pesou-se cerca de 2 g do bacalhau salgado seco demolhado e cozido para um Erlenmeyer de 250 ml e adicionou-se 20 ml de solução de nitrato de prata a 0,1 N e 20 ml de ácido nítrico. Colocou-se a ferver cuidadosamente (cerca de 15 minutos). Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e adicionou-se 50 ml de água destilada e 5 ml de solução saturada de sulfato de ferro e amónio. Por fim titulou-se com solução de tiocianato de amónio 0,1 N até o aparecimento de uma coloração laranja claro persistente.

### 3.2.1.6.5. ENSAIO EM BRANCO

---

Efectuou-se um ensaio em branco, seguindo a técnica acima descrita, empregando as mesmas quantidades de todos os reagentes usados, à excepção do produto submetido à análise.

### 3.2.1.6.6. RESULTADOS

---

Calculou-se o teor de cloretos da amostra, expresso em percentagem de massa de cloreto de sódio, usando a seguinte equação:

\_\_\_\_\_

Sendo:

**V<sub>1</sub>**: o volume, em mililitros, da solução de tiocianato de amónio de título conhecido, gasto na titulação do branco;

**V<sub>2</sub>**: o volume, em mililitros, da solução de tiocianato de amónio de título conhecido, gasto na titulação da amostra;

**N**: concentração, expressa em normalidade, da solução de tiocianato de amónio;

**m**: massa, em gramas, da toma para análise.

Os resultados apresentam-se arredondados às décimas.

---

### 3.2.2. QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS

Os teores de elementos essenciais (potássio, sódio, magnésio, zinco, ferro, cobre e manganês) foram determinados pelo método espectrofotométrico de absorção atómica de chama, baseado na metodologia proposta por Jorhem (2000) e nos procedimentos técnicos em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

#### 3.2.2.1.1. RESUMO DO PROCESSO

---

Incineração da amostra seguida de solubilização em ácido nítrico. Após a diluição da amostra efectuou-se a determinação do elemento a dosear, no espectrofotómetro de absorção atómica de chama. A referida leitura efectuou-se no comprimento de onda adequado a cada elemento, por comparação com a curva de calibração obtida através da leitura de soluções padrão de concentração conhecida.

#### 3.2.2.1.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

---

Todos os reagentes utilizados possuíam um elevado grau de pureza (Merck) e foi utilizada água ultra pura (obtida pelo sistema Milli-Q Plus Millipore).

- Ácido nítrico concentrado a 65% (m/m) (Merck).
- Solução de ácido nítrico a 15% (v/v).

- Solução de ácido nítrico a 10% (v/v).
- Solução de ácido nítrico a 5% (v/v).
- Solução padrão de potássio (1000 mg/l) (Nitrato de potássio, em ácido nítrico 0,5M) (Merck).
- Solução padrão de sódio (1000 mg/l) (Nitrato de sódio, em ácido nítrico 0,5M) (Merck).
- Solução padrão de magnésio (1000 mg/l) (Nitrato de magnésio II, em ácido nítrico 0,5M) (Merck).
- Solução padrão de zinco (1000 mg/l) (Nitrato de zinco II, em ácido nítrico 0,5M) (Merck).
- Solução padrão de ferro (1000 mg/l) (Nitrato de ferro II, em ácido nítrico 0,5M) (Merck).
- Solução padrão de cobre (1000 mg/l) (Nitrato de cobre II, em ácido nítrico 0,5M) (Merck).
- Solução padrão de manganês (1000 mg/l) (Nitrato de manganês II, em ácido nítrico 0,5M) (Merck).

### Preparação das soluções padrão

---

Preparou-se 100 ml de uma solução padrão de concentração 10 µg/ml a partir da solução padrão a 1000 mg/l, respectiva para cada elemento, utilizando como solvente ácido nítrico a 5%.

A partir da solução a 10 µg/ml foram preparadas as soluções padrão utilizadas na curva de calibração.

#### 3.2.2.1.3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

---

- Material de uso corrente no laboratório.
- Balança analítica de precisão (Mettler Toledo, AG 204).
- Estufa, regulável a  $105 \pm 2$  °C (Memmert, ULE 500).
- Mufla regulável a 500°C (Heraeus, tipo MR 170 E).
- Placa eléctrica (Schott-Geräte, CK 111).

- Cadinhos de quartzo.
- Balões volumétricos de 25 ml em PMP.
- Balões volumétricos de 10 ml em vidro.
- Filtros (Macherey-Nagel 640 w,  $\varnothing = 70$  cm).
- Espectrofotômetro de absorção atômica de chama (Varian, Spectr AA 55B) (Figura 3.5). A chama utilizada foi de ar-acetileno para todos os metais e a introdução da amostra foi feita através de um amostrador automático (Varian, SPS3 – Sample Preparation System).
- Lâmpadas de cátodo-oco (Varian) para leitura do potássio, sódio, magnésio, zinco, ferro, cobre e manganês.



Figura 3.5: Espectrofotômetro de absorção atômica de chama (Varian, Spectr AA 55).

### 3.2.2.1.4. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

---

#### Incineração da amostra

---

Para os vários metais estudados pesou-se cerca de 5 g da amostra homogeneizada para o K, Na e Mg, e 10 g da amostra homogeneizada para o Zn, Fe, Cu e Mn, com o rigor de 0,001 g, para cadinhos de quartzo. Colocou-se os cadinhos a secar na estufa a  $\pm 100$  °C durante uma noite. Em seguida, colocou-se na mufla, elevando a temperatura muito lentamente, até 500 °C e deixou-se durante 16 horas (uma noite) para calcinar. Retirou-se da mufla e deixou-se arrefecer as amostras à temperatura ambiente. Para obtenção de cinza branca, humedeceu-se as cinzas com ácido nítrico a

65% que foi evaporando cuidadosamente até à secura sobre uma placa eléctrica. Levou-se novamente os cadinhos à mufla a  $\pm 400$  °C, durante 30 minutos (até ficarem brancas).

### Doseamento

No caso do potássio, sódio e magnésio, adicionou-se 6 ml de ácido nítrico a 15% quente, para dissolver as cinzas, e transferiu-se, filtrando, para balão de 25 ml. Lavou-se os cadinhos com 6 ml do mesmo ácido e, posteriormente, com água ultra pura. Ambas as soluções de lavagem foram passadas pelo filtro. Deixou-se arrefecer e perpez-se o volume com água ultra pura, agitando-se de seguida.

No caso do zinco, ferro, cobre e manganês, adicionou-se 3 ml de ácido nítrico a 15% aquecido para dissolver as cinzas, e transferiu-se, filtrando, para balão de 10 ml. Lavou-se os cadinhos com 2 ml do mesmo ácido e, posteriormente, com água ultra pura. Ambas as soluções de lavagem foram passadas pelo filtro. Deixou-se arrefecer e perpez-se o volume com água ultra pura, agitando-se de seguida.

A leitura da absorção para cada elemento efectuou-se no respectivo comprimento de onda (Tabela 3.1) e registou-se o sinal máximo da absorção obtido pelo aparelho.

Tabela 3.1: Condições de operação para o espectrofotómetro de absorção atómica de chama.

Condições	Potássio	Sódio	Magnésio	Zinco	Ferro	Cobre	Manganês
<b>Comprimento de onda (nm)</b>	766,5	589,0	285,2	213,9	248,3	324,8	279,5
<b>Intensidade (m/A)</b>	5	5	4	5	5	4	5
<b>Abertura da fenda (nm)</b>	1,0	0,5	0,5	1,0	0,2	0,5	0,2

### Ensaio em branco

Efectuou-se a leitura do branco com ácido nítrico a 5%.

### Curva de calibração

A partir da solução a 10 µg/ml, preparada como indicado no ponto 3.2.5.1.2., foram preparadas as soluções padrão utilizadas na curva de calibração (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Curva de calibração para o potássio (K), sódio (Na), magnésio (Mg), zinco (Zn), ferro (Fe), cobre (Cu) e manganês (Mn).

Curva de calibração						
Elemento	Padrões (µg/ml)					
<b>K</b>	0,20	0,40	0,80	1,00	1,20	
<b>Na</b>	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	
<b>Mg</b>	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	
<b>Zn</b>	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	
<b>Fe</b>	0,50	1,00	2,00	2,50	5,00	
<b>Cu</b>	0,30	0,50	0,80	1,00	1,50	
<b>Mn</b>	0,10	0,30	0,50	1,00	1,50	

Traçou-se a curva de calibração a partir das leituras obtidas para as soluções da curva de calibração (utilizou-se como solvente ácido nítrico a 5%).

#### 3.2.2.1.5. RESULTADOS

O teor de cada elemento foi obtido por comparação com a recta de calibração registada através da leitura da absorção de soluções padrão. Os resultados são expressos em mg/kg que é dado pela seguinte relação:

Sendo:

**A:** leitura em µg/ml;

**M:** massa, em gramas, da toma para análise;

**V:** volume, em mililitros, de dissolução da amostra.

### 3.2.3. QUANTIFICAÇÃO DE METAIS CONTAMINANTES

---

#### 3.2.3.1. MERCÚRIO TOTAL

A determinação do teor de mercúrio foi baseada no método descrito na norma US EPA 7473 (EPA, 1998) e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

##### 3.2.3.1.1. RESUMO DO PROCESSO

---

Decomposição térmica e química da amostra em forno. Retenção selectiva do mercúrio numa amálgama de ouro seguida de libertação após aquecimento. Arrasto do vapor de mercúrio pelo oxigénio até à célula de absorção do espectrofotómetro. Leitura da absorção no comprimento de onda de 253,7 nm.

##### 3.2.3.1.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

---

Todos os reagentes utilizados possuíam um elevado grau de pureza e foi utilizada água ultra pura (obtida pelo sistema Milli-Q Plus Millipore).

- Óxido de alumínio 90 activo, básico 0,063-0,200 (m/m) (Merck).
- Ácido nítrico 65% (m/m) (Merck).
- Solução padrão de mercúrio 1000 mg/l (Nitrato de mercúrio II em 0,5 M de ácido nítrico) (Merck).

##### Preparação da solução padrão

---

Preparou-se 100 ml de uma solução padrão de concentração 10 µg/ml a partir da solução padrão de mercúrio (1000 mg/l), utilizando como solvente ácido nítrico a 1%.

A partir da solução a 10 µg/ml preparou-se uma solução padrão de 0,1 µg/ml e uma de 0,005 µg/ml.

##### 3.2.3.1.3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

---

- Material de uso corrente no Laboratório.



- Balança com precisão de 0,0001 g (Mettler Toledo, AG 204).
- Barquinhas de níquel.
- Analisador de mercúrio (Leco, AMA 254) (Figura 3.6).

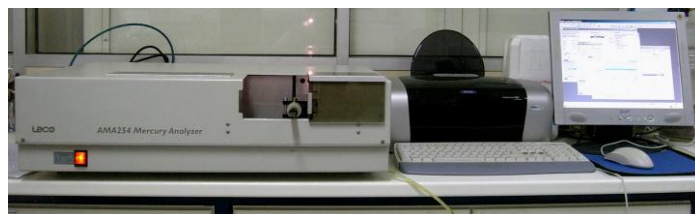


Figura 3.6: Analisador de mercúrio (Leco, AMA 254).

### 3.2.3.1.4. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

---

Pesou-se até 100 mg da amostra para barquinha. Adicionou-se um pouco de óxido de alumínio até cobrir a amostra. De seguida, colocou-se a barquinha no analisador de mercúrio e efectuou-se a leitura de acordo com as instruções do aparelho. Retirou-se a barquinha e limpou-se. No fim da sessão de trabalho colocou-se a barquinha em mufla a 700 °C, durante uma hora, para descontaminar.

### 3.2.3.1.5. ENSAIO EM BRANCO

---

Colocou-se um pouco de óxido de alumínio na barquinha e efectuou-se a leitura no equipamento.

### 3.2.3.1.6. CURVA DE CALIBRAÇÃO

---

Foi aceite a curva que está introduzida no software do analisador (0,10; 0,30; 1,00; 3,00; 10,00; 20,00; 30,00; 36,00 ng de mercúrio).

### 3.2.3.1.7. RESULTADOS

---

Os resultados do teor de mercúrio, expresso em miligramas por quilograma, é dado pelo equipamento baseando-se na seguinte equação:

—

Sendo:

**m:** a massa, expressa em miligramas, da toma para análise;

**A:** leitura, em ng, dada pelo analisado.

---

### 3.2.3.2. CÁDMIO E CHUMBO

A determinação do teor de cádmio e chumbo foi baseada no método descrito na norma NP EN 14084 (CEN, 2003) e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

#### 3.2.3.2.1. RESUMO DO PROCESSO

---

Digestão das amostras, em vasos fechados, por microondas, com uma mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogénio. Diluição da solução resultante com água e determinação dos elementos por absorção atómica em forno de grafite.

#### 3.2.3.2.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

---

Todos os reagentes utilizados possuíam um elevado grau de pureza e foi utilizada água ultra pura (obtida pelo sistema Milli-Q Plus Millipore).

- Ácido nítrico a 65% (m/m) (Merck).
- Peróxido de hidrogénio a 30% (m/m) (Merck).
- Solução de ácido nítrico a 20% (v/v).
- Solução de ácido nítrico a 5% (v/v).
- Solução de ácido nítrico a 1% (v/v).
- Solução padrão de cádmio 1000 mg/l (Nitrato de cádmio em 0,5 M de ácido nítrico) (Merck).
- Solução padrão de chumbo 1000 mg/l (Nitrato de chumbo em 0,5 M de ácido nítrico) (Merck).
- Solução de ácido ortofosfórico (1000 µg/ml) (solução de modificador para o cádmio).

- Solução de fosfato de amónio monobásico (5000 µg/ml) (solução de modificador para o chumbo).

### Preparação da solução padrão para o cádmio

---

Preparou-se 100 ml de uma solução padrão de concentração 10 µg/ml a partir da solução padrão de cádmio (1000 mg/l), utilizando como solvente ácido nítrico a 5%. A partir desta preparou-se uma solução padrão intermédia de chumbo a 1 µg/ml em ácido nítrico 5% e a partir desta uma de 10 µg/l.

A solução padrão de trabalho de cádmio a 1 µg/l em ácido nítrico a 1% foi preparada a partir da solução a 10 µg/l.

### Preparação da solução padrão para o chumbo

---

Preparou-se 100 ml de uma solução padrão de concentração 10 µg/ml a partir da solução padrão de chumbo (1000 mg/l), utilizando como solvente ácido nítrico a 5%.

A partir desta preparou-se uma solução padrão intermédia de chumbo 100 µg/l em ácido nítrico 5%. A solução padrão de trabalho de chumbo a 20 µg/l em ácido nítrico a 1% foi preparada a partir da solução a 100 µg/l.

### 3.2.3.2.3. APARELHOS E UTENSÍLIOS

---

- Material de uso corrente no laboratório.
- Balança com precisão de 0,0001 g (Mettler Toledo, AG 204).
- Microondas (CEM, MARS 5).
- Vasos de digestão, capacidade 100 ml, com resistência a pressões até 2,4 MPa.
- Balões volumétricos de 25 ml em PMP.
- Espectrofotómetro de absorção atómica – forno de grafite (Varian, Spectr AA 220Z) (Figura 3.7).
- Lâmpada de cátodo oco (Varian), para leitura do cádmio (comprimento de onda de 228,8 nm).

- Lâmpada de cátodo oco (Varian), para leitura do chumbo (comprimento de onda de 217,0 nm).
- Tubos de grafite com plataforma.
- Tubos de plástico, capacidade 2 ml, para leitura das amostras.

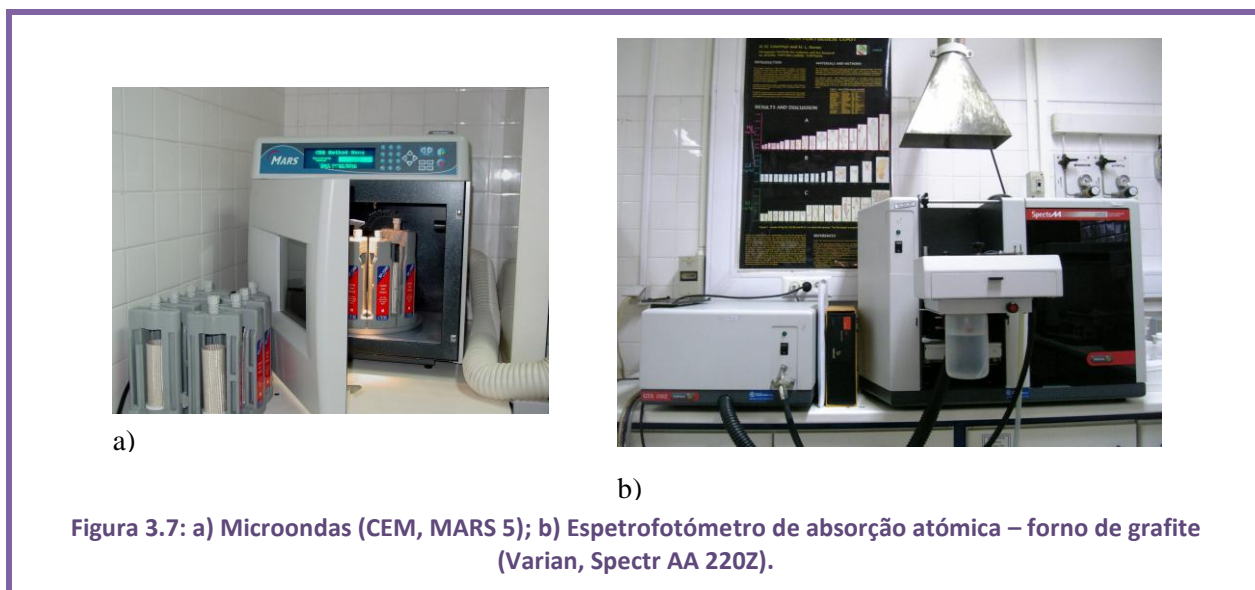


Figura 3.7: a) Microondas (CEM, MARS 5); b) Espectrofotômetro de absorção atômica – forno de grafite (Varian, Spectr AA 220Z).

#### 3.2.3.2.4. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

##### Digestão

Pesou-se até 1,5 g da amostra para vaso de digestão. Adicionou-se 4 ml de ácido nítrico a 65% e 1 ml de peróxido de hidrogénio a 30%. Selou-se o vaso, e colocou-se no microondas. Selecionou-se o programa de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Programa do microondas (6 ou mais vasos de digestão).

Passos (n.º)	Potência (watts)	Rampa (min.)	Pressão (psi)	Temperatura(°C)	Tempo (min.)
1	1200	20	350	210	15

### Diluição

Removeu-se os vasos de digestão do microondas e deixou-se arrefecer antes de os abrir. Abriu-se os vasos e passou-se com água ultrapura a tampa e as paredes. Por fim, perpez-se em balão volumétrico de 25 ml com água ultrapura.

### Leitura em espectrofotómetro de absorção atómica por forno de grafite

Passou-se para o tubo de leitura as amostras, os padrões e o branco e colocou-se no auto-mostrador do espectrofotómetro. Também colocou-se os recipientes com o modificador (solução de ácido ortofosfórico para o Cd e de fosfato de amónio monobásico para o Pb), com a solução de ácido nítrico a 1% e com a solução padrão de trabalho.

Programou-se o auto-analisador para dispensar um determinado volume total de amostra no forno de grafite, geralmente 15 µl, e fez-se duas injeções por cada replicado.

Os parâmetros instrumentais utilizados no espectrofotómetro de absorção atómica em forno de grafite para leitura do cádmio encontram-se descritos na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4: Parâmetros instrumentais para determinação de cádmio ( $\lambda=228,8$ ) por espectrofotometria de absorção atómica em forno de grafite.**

Passo (n.º)	Temperatura (°C)	Tempo (seg.)	Fluxo de gás (l/min)	Gás
1	85	5,0	3.0	Argón
2	95	40,0	3.0	Argón
3	120	10,0	3.0	Argón
4	350	5,0	3.0	Argón
5	350	1,8	3.0	Argón
6	350	2,0	0	Argón
7*	1800	0,8	0	Argón
8*	1800	2,0	0	Argón
9	1800	2,0	3.0	Argón

\* - leitura do elemento

Os parâmetros instrumentais utilizados no espectrofotómetro de absorção atómica em forno de grafite para leitura do chumbo encontram-se descritos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Parâmetros instrumentais para determinação de chumbo ( $\lambda=217,0$  nm) por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite.

Passo (n.º)	Temperatura (°C)	Tempo (seg.)	Fluxo de gás (l/min)	Gás
1	85	5,0	3.0	Argón
2	95	40,0	3.0	Argón
3	120	10,0	3.0	Argón
4	500	5,0	3.0	Argón
5	500	1,0	3.0	Argón
6	500	2,0	0	Argón
7*	2100	0,9	0	Argón
8*	2100	2,0	0	Argón
9	2100	2,0	3.0	Argón

\* - leitura do elemento

#### 3.2.3.2.5. ENSAIO EM BRANCO

Idêntico ao descrito em cima com excepção da pesagem da amostra.

#### 3.2.3.2.6. CURVA DE CALIBRAÇÃO

##### Curva de calibração para o cádmio

A partir da solução de 1  $\mu\text{g/l}$  de cádmio, efectuou-se uma curva de calibração (teores de cádmio de 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1  $\mu\text{g/l}$ ).

##### Curva de calibração para o chumbo

A partir da solução de 20  $\mu\text{g/l}$  de chumbo, efectuou-se uma curva de calibração (teores de chumbo de 2, 4, 6, 8, 12 e 16  $\mu\text{g/l}$ ).

#### 3.2.3.2.7. RESULTADOS

O cálculo do teor de cádmio e chumbo, expresso em miligramas por quilograma, é dado pela relação:

$$\frac{a - b}{m} = V$$

Sendo:

**a:** concentração na solução da amostra em mg/l;

**b:** concentração na solução do branco em mg/l;

**V:** volume da solução da amostra em ml;

**m:** massa, em gramas, da toma para análise.

O resultado apresenta-se arredondado às décimas ou centésimas, dependendo da concentração obtida.

---

### 3.2.4. COR

A quantificação da cor foi-nos dada através de um sistema tridimensional de coordenadas cartesianas rectangulares,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^{**}$  do sistema CIELab e no procedimento técnico em uso na U-VPPA do INRB, I.P./L-IPIMAR.

---

#### 3.2.4.1. RESUMO DO PROCESSO

Calibração do Colorímetro. Determinação da cor da amostra pelo colorímetro.

---

#### 3.2.4.2. APARELHOS E UTENSÍLIOS

- Colorímetro portátil (Chroma meter, CR-400/410).

---

#### 3.2.4.3. TÉCNICA / PROCESSO ANALÍTICO

Começou-se por efectuar a calibração do aparelho através de um padrão específico de cor branca.

De seguida, colocou-se a lente do colorímetro sobre a amostra, fazendo o aparelho a leitura da cor. Repetiu-se a leitura 3 vezes. Registou-se os valores médios de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

---

#### 3.2.4.4. RESULTADOS

Os resultados de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foi-nos dado pelo equipamento. A partir destas coordenadas calculou-se os valores de croma e brancura utilizando as seguintes fórmulas:

$$\frac{\text{Croma}}{\text{Brancura}}$$

Sendo:

$L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ : parâmetros de cor lidos pelo colorímetro.

Os resultados apresentam-se arredondados às décimas.

---

#### 3.2.5. COEFICIENTES DE MASSA

---

##### 3.2.5.1. COEFICIENTE DE REIDRATAÇÃO

O coeficiente de reidratação (CR) é a razão entre o peso de amostra de bacalhau salgado seco antes de ser demolhado.

Ou seja:

$$\frac{\text{Peso de amostra de bacalhau salgado seco antes de ser demolhado}}{\text{Peso de amostra de bacalhau salgado seco depois de ser demolhado}}$$

---

##### 3.2.5.2. COEFICIENTE DE MASSA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

O coeficiente após tratamento térmico é a razão entre o peso do bacalhau salgado seco demolhado antes e depois de ser cozido.

Ou seja:

$$\frac{\text{Peso de amostra de bacalhau salgado seco antes de ser cozido}}{\text{Peso de amostra de bacalhau salgado seco depois de ser cozido}}$$



### 3.2.6. VALOR ENERGÉTICO

Para o cálculo do valor energético, expresso em kcal/100 g, utilizou-se a seguinte fórmula:

2

Sendo:

**L%:** percentagem de gordura;

**P%:** percentagem de proteína;

**G%:** percentagem de glúcidos (considerado como irrelevante).

### 3.2.7. VALIDAÇÃO DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

As técnicas realizadas no INRB, I.P./L-IPIMAR, na U-VPPA, estão validadas de acordo com o Guia da Relacre 2000, com Normas ISO 5725 (ISO, 1994) (Accuracy (Truness and Precision) of measurement methods and results) e com os Guias do IPAC (Instituto Português de Acreditação) sobre acreditação (entre eles o Guia para Acreditação de Laboratórios de Química).

O laboratório de Bromatologia, da U-VPPA, onde se realizaram técnicas utilizadas para a determinação da humidade, cinza total, gordura livre, cloretos, mercúrio total, cádmio e chumbo está acreditado pelo IPAC para a realização das mesmas.

### 3.2.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os resultados obtidos a partir do doseamento são expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

De modo a determinar se existiam diferenças entre o bacalhau salgado seco demolhado e após tratamento térmico (cozido) e os diferentes parâmetros analisados foi efectuado o teste “t de Student”. No sentido de verificar se existia diferenças entre bacalhau salgado seco sem tratamento,

---

<sup>2</sup> Baseado na fórmula descrita por FAO (1989).

demolhado e cozido no teor dos diversos parâmetros analisados utilizou-se a análise de variâncias “One-way ANOVA”, usando o teste “Tukey”. Os pressupostos destas aplicações, normalidade e homogeneidade de variâncias, foram efectuados, utilizando, respectivamente para o “t de Student” e “Tukey”, os testes de “Shapiro-Wilk’s Test” e o “Levene’s F-test”. Os dados onde não se verificaram estes pressupostos foram utilizados testes não paramétricos, respectivamente o “Mann-Whitney’s U-test” e o “Kruskal-Wallis” em conjunto com o Método de comparações múltiplas.

O nível de significância ( $\alpha$ ), para todos os testes estáticos efectuados, foi de 0,05. Para a realização dos referidos testes utilizou-se o “software” STATISTICA 7 (Stat-sof, Inc. USA, 2004).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com este trabalho pretendeu-se contribuir para a caracterização, conhecimento da composição nutricional bem como de alguns elementos contaminantes, do bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e após tratamento térmico. Para cada para um destes tratamentos foram então determinados:

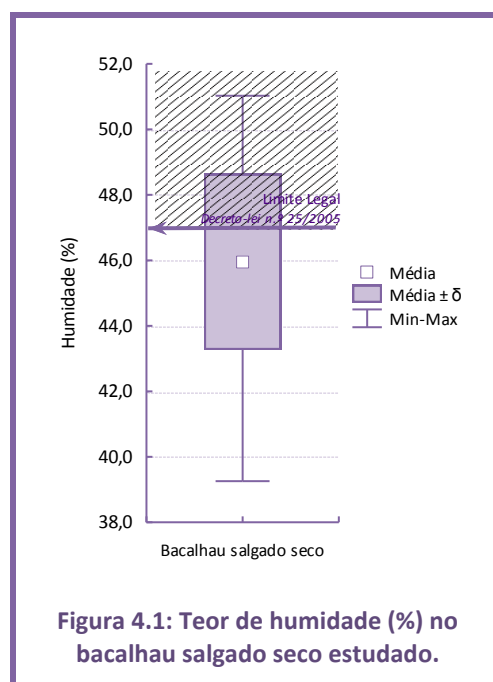
- Humidade vs. cloretos (somente no bacalhau salgado seco sem tratamento).
- Composição química aproximada (humidade, proteína, cinza total e gordura livre).
- Colesterol.
- Cloretos.
- Elementos essenciais (potássio, sódio, magnésio, zinco, ferro, cobre e manganês).
- Metais contaminantes (mercúrio total, cádmio e chumbo).
- Cor.
- Coeficientes de massa.

### 4.1. HUMIDADE VS. CLORETOS

O teor de humidade encontrado no bacalhau salgado seco sem tratamento, nas 31 amostras analisadas variou entre 39,3% e 51,0% (Figura 4.1 e Anexo III, Tabela III.1). Apesar de este componente ser o mais abundante no músculo do peixe fresco, cerca de 80% para peixes magros como o bacalhau salgado seco (Belitz *et al.*, 2004), o processamento de salga e seca, como seria de esperar, originaram uma diminuição do seu teor (Thorarinsdottir *et al.*, 2002; INSA, 2006).

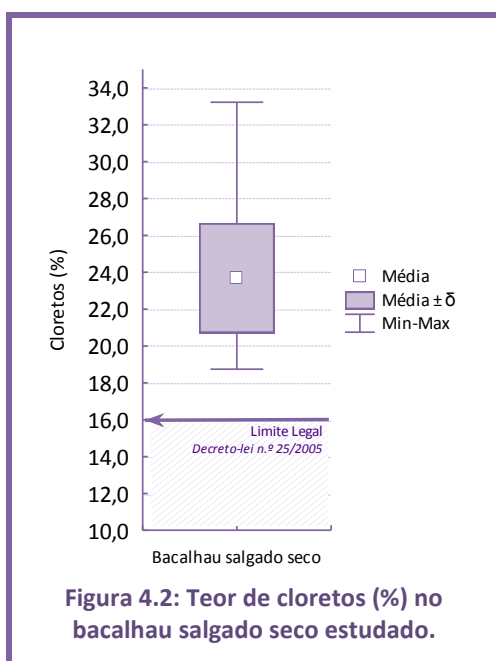
Por outro lado, o valor médio de humidade obtido no bacalhau salgado seco ( $46,0 \pm 0,3\%$ ) foi ligeiramente superior ao indicado na literatura, que segundo diversos autores varia entre 40,0% e

44,8% (Pedro *et al.*, 2002). Efectivamente, parte significativa da amostra estudada apresentava valores de humidade (26% do total das amostras) superiores ao estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro, i. e., um teor de humidade inferior ou igual a 47% (Figura 4.1). Assim, estas amostras não devem ser consideradas bacalhau salgado seco, podendo contudo integrar-se, segundo o referido Decreto-Lei, na categoria de semi-seco pois apresentam um teor de humidade inferior ou igual a 51% e superior a 47%. Este tipo de apresentação do bacalhau está mais exposto a contaminação microbiológica, pelo que, a sua comercialização deve ser revestida de maior cuidado relativamente à conservação. O referido Decreto-Lei, faz juz a esta necessidade obrigando a que este tipo de bacalhau seja comercializado pré-embalado.



Assim, atendendo a estes resultados, para a caracterização química seleccionou-se um conjunto de amostras cujo valor da humidade se encontravam dentro dos limites estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro para continuar o presente estudo.

A Figura 4.2 ilustra a distribuição do teor de cloretos nas amostras estudadas, indicando a média, o desvio padrão e o valor máximo e mínimo, bem como o limite de cloretos estabelecido pela legislação acima indicada.



Desta forma, o valor médio de cloretos obtido foi de  $23,7 \pm 3,0\%$ , que se aproxima dos valores encontrados na literatura, nomeadamente no caso do valor médio de 22,8% descrito por Thorarinsdottir *et al.* (2002), de valores entre 17,0% e 20,0% em Pedro *et al.* (2002), de percentagens entre 20% e 22% em Bjørkevoll *et al.* (2004) e um valor médio de 19,4% em Mársico *et al.* (2009).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro, o bacalhau salgado seco e espécies afins salgadas

secas, após a maturação físico-química pelo sal devem apresentar um teor de sal igual ou superior a 16%, expresso em percentagem de cloreto de sódio.

Como podemos verificar todas as amostras apresentaram um teor de cloretos dentro dos limites legislados.

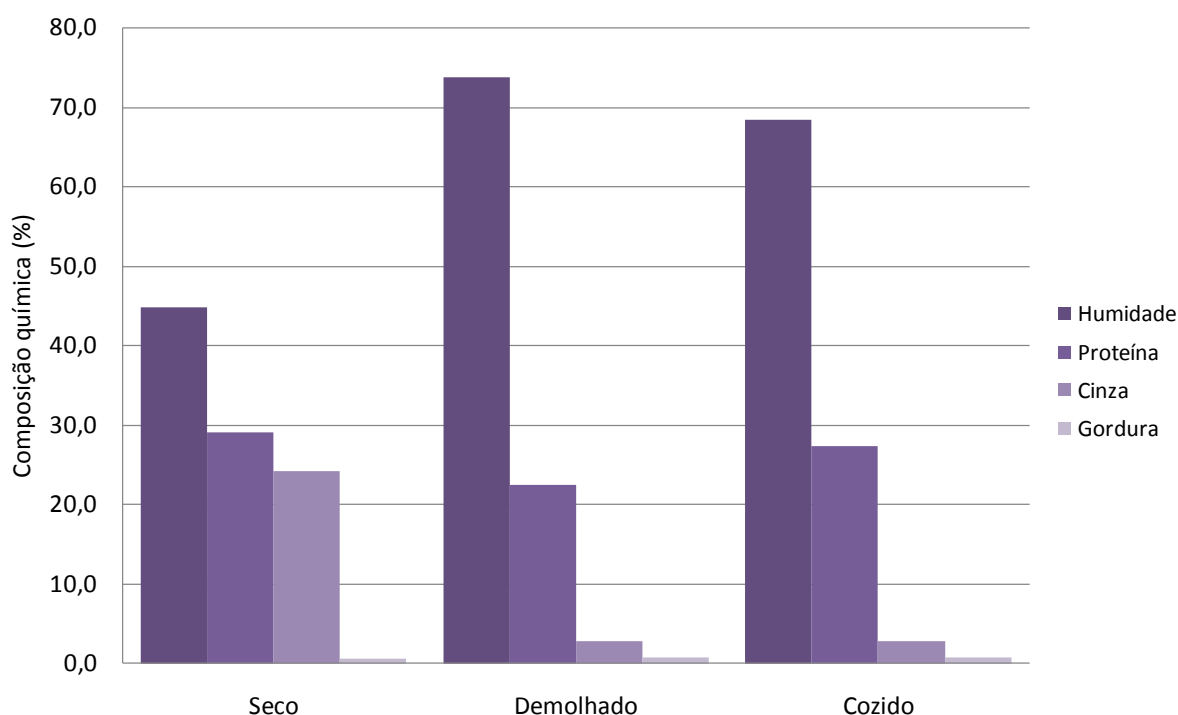
### 4.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA APROXIMADA

A composição química aproximada (humidade, proteína, cinza e gordura), encontra-se descrita na Figura 4.3. Considerando o que já foi referido na introdução do presente trabalho, nomeadamente no ponto 2.3.1.3, a análise efectuada não inclui a determinação do teor de glúcidos nas amostras estudadas, uma vez que essa quantidade é considerada irrelevante ( $< 0,3\%$ ) de acordo com Belitz e colaboradores (Belitz *et al.*, 2004).

Como podemos verificar, o bacalhau salgado seco demolhado foi o que apresentou maior teor de **humidade** ( $73,8 \pm 2,4\%$ ), seguido do cozido ( $68,4 \pm 2,2\%$ ) e depois pelo salgado seco ( $44,7 \pm 2,4\%$ ). Assim, como era esperado, o bacalhau salgado seco após demolha aumenta significativamente ( $p < 0,001$ ) o seu teor em humidade, voltando a diminuir ligeiramente no processo de cozedura ( $p < 0,05$ ). O valor médio da humidade corresponde, de um modo geral, ao descrito na literatura, quer no obtido por Pedro *et al.* (2002) para o bacalhau salgado seco sem tratamento (41,2%), quer por INSA (2006) para o bacalhau salgado seco demolhado (76,2%) e bacalhau salgado seco após cozedura (70,0%).

A diminuição de humidade após tratamento térmico é um fenómeno comum nos produtos da pesca referido por diversos autores (Bandarra *et al.*, 2004 e INSA, 2006), como por exemplo na abrótea e maruca que em cru tem um teor em água de 81,5% e 81,7% e após cozida de 78,5% e 80,2%, respectivamente.

A hidratação, concedida pela demolha, permite que o bacalhau salgado seco, no final do processo, apresente mais ou menos a mesma humidade que possuía em fresco (cerca de 80%, como referido anteriormente). Efectivamente este processo é referido em diversos estudos como reidratação, enfatizando exactamente esta noção de voltar a ter um teor de humidade semelhante ao original (Thorarinsdottir *et al.*, 2002 e Bjørkevoll *et al.*, 2004).



Composição química (%)	n	Seco		Demolido		Cozido	
		Média	δ	Média	δ	Média	δ
<b>Humidade</b>	13	<b>44,7<sup>a</sup></b>	2,4	<b>73,8<sup>b</sup></b>	2,4	<b>68,4<sup>c</sup></b>	2,2
<b>Proteína</b>	13	<b>29,1<sup>a</sup></b>	2,3	<b>22,4<sup>b</sup></b>	1,9	<b>27,4<sup>a</sup></b>	1,9
<b>Cinza</b>	13	<b>24,19<sup>a</sup></b>	1,66	<b>2,81<sup>b</sup></b>	0,96	<b>2,81<sup>b</sup></b>	1,09
<b>Gordura</b>	13	<b>0,57<sup>a</sup></b>	0,21	<b>0,71<sup>a</sup></b>	0,20	<b>0,74<sup>a</sup></b>	0,23
<b>Valor energético (kcal/100 g)</b>	13	<b>121,4</b>	9,5	<b>96,1</b>	8,0	<b>116,0</b>	8,3

Média com letras subscritas iguais, para um mesmo parâmetro, indica que não existe diferenças estatísticas entre as amostras ( $p > 0,05$ ).

Figura 4.3: Composição química (%) no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolido e cozido.

Da análise do teor em **proteína** podemos verificar que o valor mais baixo ( $22,4 \pm 1,9\%$ ) foi verificado no demolido comparativamente com o salgado seco e cozido ( $29,1 \pm 2,3$  e  $27,4 \pm 1,9\%$ , respectivamente). Esta diferença pode decorrer do facto da humidade aumentar significativamente neste estado diminuindo, em termos percentuais, o teor de proteína.

De um modo geral, os valores encontrados para este parâmetro são semelhantes aos obtidos por outros autores (INSA, 2006) para o bacalhau salgado seco demolido (19,0%) e cozido (26,2%). É de registar que o teor proteico no bacalhau salgado seco sem tratamento é inferior ao encontrado no estudo de Pedro *et al.* (2002) (média de 38,78% de um conjunto de 4 espécies de bacalhau estudadas).

Comparativamente com o bacalhau fresco (teor em proteína de 17,8%), o bacalhau em estudo apresenta um teor proteico superior. De referir ainda que, após tratamento térmico (cozedura), o teor de proteína no bacalhau fresco aumenta (19,1%), tal como o verificado no presente trabalho. Este facto também foi verificado em espécies afins do bacalhau, como a abrótea e a maruca (Bandarra *et al.*, 2004; INSA, 2006).

No que respeita ao teor de **gordura** e considerando todas as amostras, verificou-se que a média se situou entre os 0,57 e os 0,74% (Figura 4.3), valores estes semelhantes aos referidos na literatura (Favier *et al.*, 1995; Bandarra *et al.*, 2004; INSA, 2006 e Nunes *et al.*, 2008). Deste modo, os diversos procedimentos, demolha e cozedura, não alteraram significativamente os valores de gordura observados no bacalhau salgado seco.

No bacalhau fresco o teor deste composto (0,5%) é comparável com o do bacalhau em estudo, mesmo após a cozedura (0,8%) (INSA, 2006). No entanto, em algumas espécies afins do bacalhau, como a abrótea e a maruca, os valores de gordura são relativamente mais baixos, de 0,1%, tanto para cru como para cozido (Bandarra *et al.*, 2004; INSA, 2006).

Por outro lado, atendendo aos resultados obtidos e à classificação proposta por Kołakowska *et al.* (2003<sup>a</sup>), o bacalhau salgado seco utilizado neste trabalho pode ser considerado magro, pois apresenta um teor de gordura menor que 2%. Este facto é também referido por outros autores (Batista & Nunes, 1992).

A **cinza**, ou seja o resíduo mineral obtido por incineração da amostra, diminuiu drasticamente com o processo de demolha, teor este que se mantém após cozedura. Assim, o valor médio verificado no bacalhau salgado seco sem tratamento foi de  $24,19 \pm 1,66\%$ , enquanto no bacalhau salgado seco demolhado e cozido centrou-se nos 2,81%. Estes números assemelham-se também ao sugerido em outros trabalhos (Favier *et al.*, 1995; INSA, 2006) e estão relacionados com a diminuição do cloreto de sódio no processo de demolha, conforme será descrito no ponto 4.4.

Em bacalhau fresco e espécies afins (como a abrótea e a maruca), os valores encontrados pelo INSA (2006) são sensivelmente mais baixos (rondam os 1,20% no cru e os 2,00% no cozido) aos do bacalhau salgado seco demolhado e cozido encontrados.

Atendendo aos resultados ilustrados na Figura 4.3 podemos verificar que o **valor energético** médio no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e pós cozedura foi de, respectivamente,  $121,4 \pm 9,5$ ,  $96,1 \pm 8,0$  e  $116,3 \pm 8,3$  kcal/100 g de produto. Estes valores são

ligeiramente superiores aos indicados por INSA (2006), que se situam entre as 80 e 106 kcal/100 g, registados respectivamente em bacalhau salgado seco demolido e cozido e devem-se sobretudo à contribuição do teor em proteínas.

Uma análise global aos resultados obtidos permite-nos concluir que o processo de demolha e posterior cozedura caracteriza-se por um aumento significativo do teor de humidade e a perda de minerais, nomeadamente de cloreto de sódio.

Face aos resultados da composição química aproximada, conclui-se que o bacalhau salgado seco é um produto interessante sob o ponto de vista nutricional, sobretudo devido ao facto de ser uma espécie magra, com teores inferiores a 1% de gordura, de conter um teor proteico assinalável, acima dos 20% comparável com o da carne (INSA, 2006), e com baixo valor energético.

### 4.3. COLESTEROL

Na Figura 4.4 apresentam-se os teores médios de colesterol para as amostras analisadas em bacalhau salgado seco sem tratamento, demolido e após tratamento térmico.

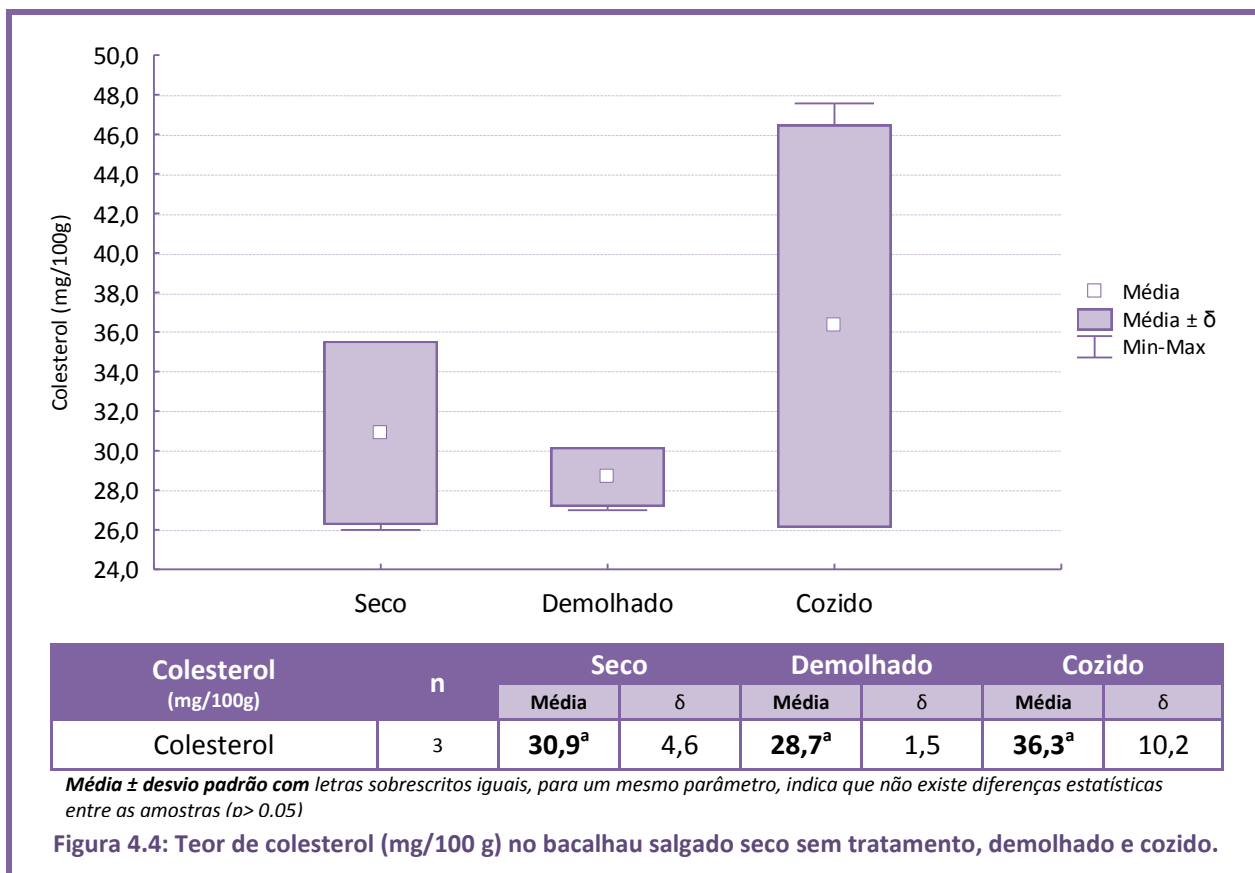
Os valores de colesterol situaram-se em média entre  $28,7 \pm 1,5$  mg/100 g e  $36,3 \pm 10,2$  mg/100 g, respectivamente no bacalhau salgado seco demolido e cozido. No entanto, uma vez que não foram verificadas diferenças significativas entre os teores de colesterol, não é possível afirmar que a demolha e a cozedura do bacalhau salgado seco contribuem para o seu aumento ou diminuição.

Por outro lado, Nunes *et al.* (2003), referem que, de um modo geral, os peixes magros, como o bacalhau apresentam valores de colesterol inferiores a 50 mg/100 g o que foi verificado no presente trabalho.

No entanto, INSA (2006) indica um teor de 52 mg/100 g e de 72 mg/100 g para o bacalhau salgado seco demolido e cozido, respectivamente, valores estes superiores aos obtidos. Por outro lado, os valores médios deste constituinte encontrados no bacalhau demolido foram também inferiores ao disposto na literatura para bacalhau fresco, uma vez que Favier *et al.* (1995) e INSA (2006) referem valores de 43 e 44 mg/100 g, respectivamente. Já comparativamente com o bacalhau



fresco cozido, os valores referidos pelos mesmos autores (45 e 50 mg/100 g) estão dentro da gama de valores obtidos no presente estudo para o bacalhau salgado seco cozido.



De acordo com o referido por diversos autores (IOM, 2005; Lichtenstein *et al.*, 2006) os teores de colesterol na dieta alimentar não devem exceder os 300 mg/dia. Atendendo aos resultados obtidos, os níveis de colesterol no bacalhau salgado seco não representam uma contribuição significativa em termos deste composto num regime alimentar adequado.

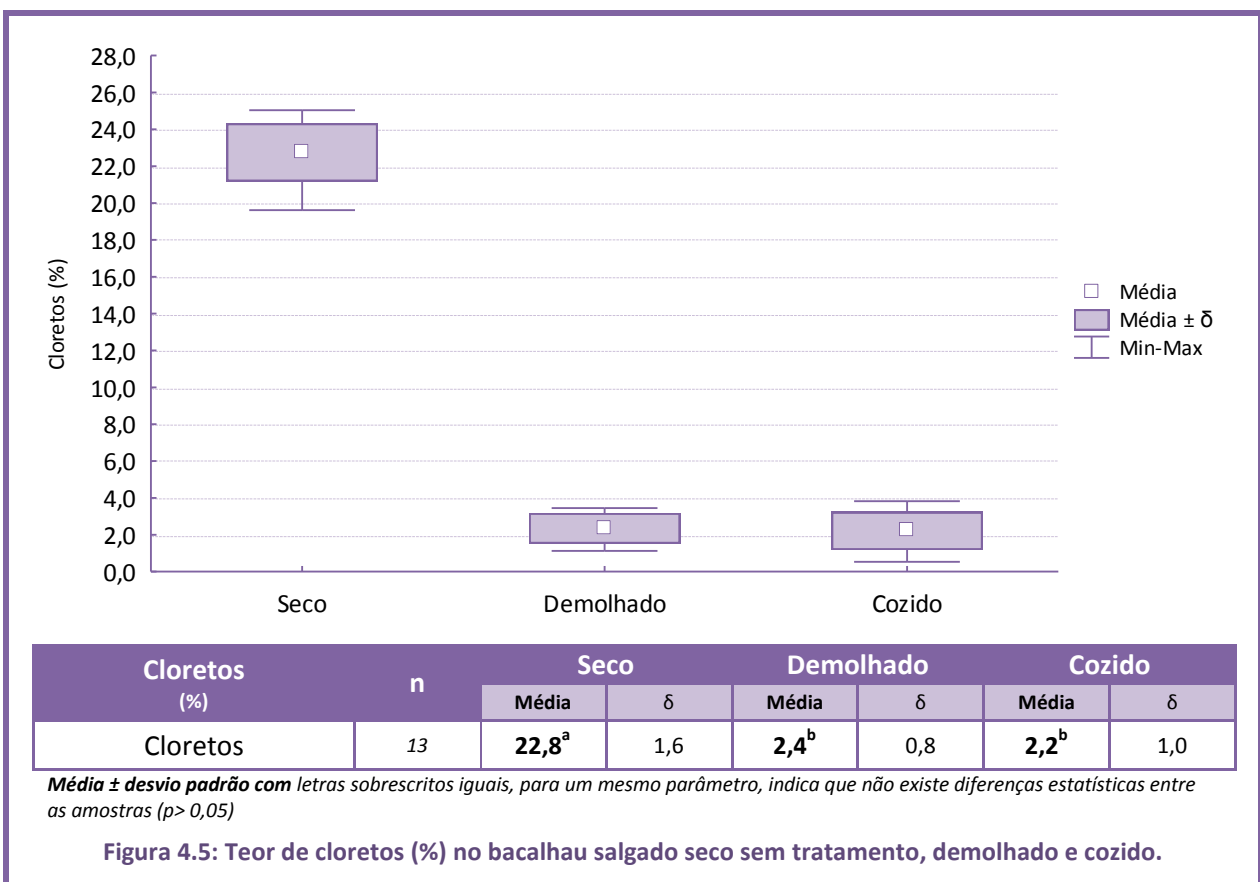
#### 4.4. CLORETOS

O teor de cloretos encontrado para as diferentes preparações das amostras de bacalhau salgado seco pode ser observado na Figura 4.5 e no Anexo III, Tabela III.4.

Como era esperado, a quantidade de cloretos foi mais alta no bacalhau salgado seco sem tratamento (22,8%) comparativamente com o observado no demolhado (2,4%) e cozido (2,2%). Este

facto pode ser explicado pela perda significativa de cloretos por acção da água e temperatura após demolha e cozedura.

No que respeita ao bacalhau salgado seco sem tratamento, o teor de cloretos observado foi semelhante ao referido por Thorarinsdottir *et al.* (2002) que descrevem valores na ordem 22,8%. Já para o bacalhau demolhado o teor indicado por aquela autora e respectivos colaboradores foi bastante inferior, na ordem dos 0,84%. Esta diferença pode ser explicada pelo tempo utilizado na demolha, 24 horas no presente trabalho, tempo este usual na demolha pelo consumidor ([www.mardanoruega.com](http://www.mardanoruega.com)) e 110 horas no estudo de Thorarinsdottir *et al.* (2002).



#### 4.5. QUANTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS

Os produtos da pesca e seus derivados são importantes para a dieta humana pois apresentam, para além de outros constituintes considerados benéficos, uma variedade considerável de minerais essenciais ao Homem (Gordon, 1988).

Assim, muito embora os minerais se encontrem em concentrações diminutas no pescado, assumem uma enorme relevância nutricional e dietética (Bernardo & Martins, 1997).

Os teores de minerais encontrados para os diferentes modos de preparação de bacalhau salgado seco podem observar-se na Tabela 4.1. (Anexo III, Tabela III.5).

Tabela 4.1: Teores de elementos essenciais (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.

	Minerais (mg/kg)	n	Demolhado		Cozido	
			Média	δ	Média	δ
Macroelementos	Potássio (K)	11	<b>217<sup>a</sup></b>	99	<b>204<sup>a</sup></b>	87
	Sódio (Na)	12	<b>5525<sup>a</sup></b>	1907	<b>5733<sup>a</sup></b>	2478
	Magnésio (Mg)	13	<b>146<sup>a</sup></b>	54	<b>154<sup>a</sup></b>	43
Microelementos	Zinco (Zn)	13	<b>12,1<sup>a</sup></b>	2,5	<b>13,4<sup>a</sup></b>	2,9
	Ferro (Fe)	13	<b>2,0<sup>a</sup></b>	0,9	<b>2,4<sup>a</sup></b>	0,6
	Cobre (Cu)	12	<b>0,22<sup>a</sup></b>	0,08	<b>0,21<sup>a</sup></b>	0,06
	Manganês (Mn)	12	<b>0,23<sup>a</sup></b>	0,10	<b>0,25<sup>a</sup></b>	0,12

*Média ± desvio padrão com letras sobrescritas iguais, para um mesmo parâmetro, indica que não existe diferenças estatísticas entre as amostras (p > 0,05)*

Analisando globalmente os resultados, verifica-se que o bacalhau salgado seco demolhado e cozido apresentou um perfil de elementos essenciais com ordem semelhante: Na > K > Mg > Ca > Zn > Fe > Cu ≈ Mn. Por outro lado, a análise estatística efectuada sobre os dados revela que a cozedura não altera de forma significativa o teor de qualquer um dos elementos essenciais estudados.

Importa agora estudar em particular os resultados apresentados por cada um dos elementos em apreço.

#### 4.5.1. MACROELEMENTOS ESSENCIAIS

A concentração média do macroelemento **potássio (K)** no bacalhau salgado seco demolido e cozido foi de  $217 \pm 99$  mg/kg e  $204 \pm 87$  mg/kg, respectivamente (Figura 4.6). Este foi o segundo elemento mais abundante no bacalhau salgado seco demolido e após tratamento térmico, logo após o sódio. Porém, o contrário é referido para os peixes em geral, incluindo para o bacalhau fresco, por diversos autores (Lall, 1995; Favier *et al.*, 1995; INSA, 2006; Nunes *et al.*, 2008). Este facto pode, no entanto, ser justificado na medida em que o produto utilizado foi sujeito a salga ou seja à adição de cloreto de sódio (NaCl).

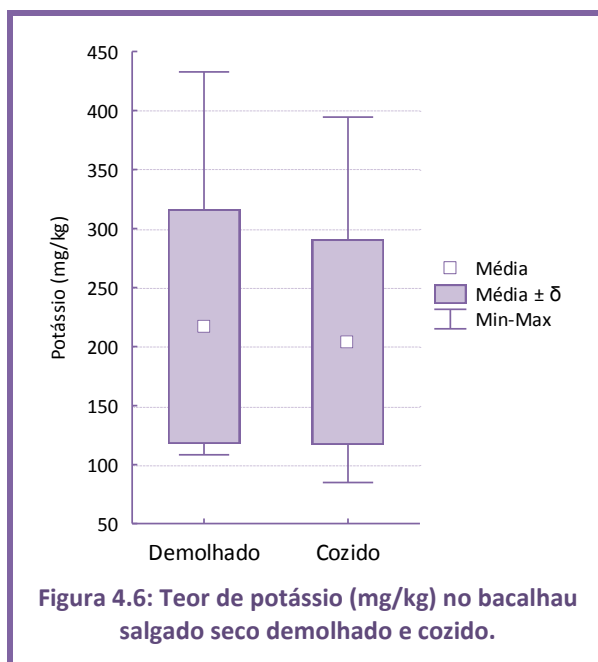
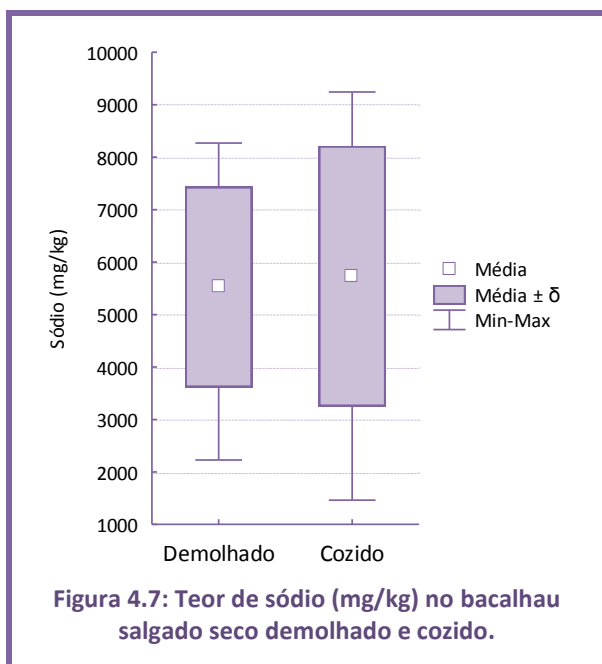


Figura 4.6: Teor de potássio (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolido e cozido.

Segundo INSA (2006), o bacalhau salgado seco demolido contém em média 360 mg/kg de K e o cozido cerca de 210 mg/kg, valores estes semelhantes aos obtidos.

Por outro lado, Carvalho *et al.* (2005) referem que dentro da mesma espécie são frequentemente encontradas grandes variações do teor de potássio, o que corrobora com a dispersão verificada na distribuição dos dados obtidos no presente trabalho. Por exemplo, no bacalhau salgado seco demolido a gama de concentração esteve compreendida entre 100-450 mg/kg.

Para os peixes frescos, incluindo o bacalhau fresco e as espécies afins, os teores de potássio rondam os 3500 mg/kg, ou seja cerca de dez vezes superiores aos obtidos (Bandarra *et al.*, 2004; INSA, 2006). Estes baixos teores no produto estudado poderá dever-se ao processo da salga (adição de cloreto de sódio).



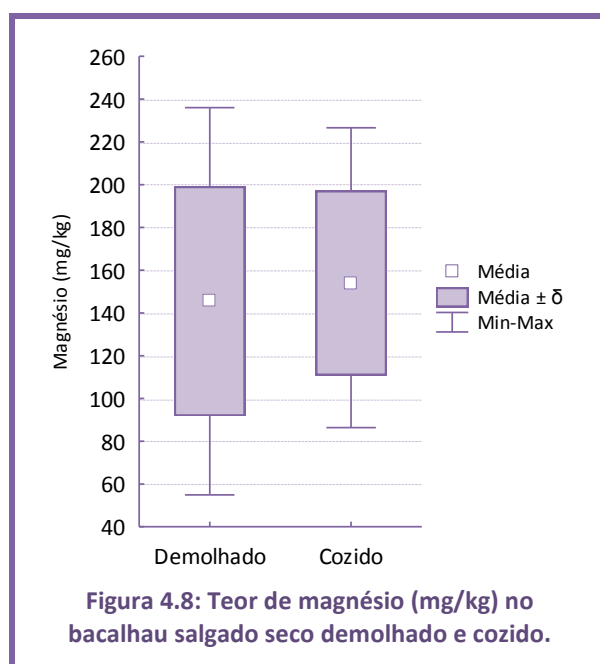
O **sódio** foi o elemento mais abundante no produto estudado, que mesmo após a cozedura apresenta ainda valores altos de sal, comparativamente com os de potássio (Figura 4.7).

Através da observação dos resultados obtidos verifica-se que no bacalhau salgado seco demolhado e cozido a média encontrada rondou os 5600 mg/kg. Muito embora se verifique que na literatura (Lall, 1995; Favier *et al.*, 1995) existe uma gama relativamente variada de valores de Na, principalmente, no que respeita aos teores de sódio no bacalhau salgado seco cozido, os valores

encontrados deste elemento, quando comparados com os revelados por Bandarra *et al.* (2004) e INSA (2006), correspondem a sensivelmente metade da concentração determinada nesses estudos. Esta diferença pode ser devida, eventualmente, às metodologias usadas na demolha e cozedura do bacalhau salgado seco em cada trabalho.

Relativamente aos macroelementos estudados, o **magnésio** foi o que apresentou concentrações mais baixas. Assim, no bacalhau salgado seco demolhado o teor médio foi de  $146 \pm 54$  mg/kg e no bacalhau salgado seco cozido foi de  $154 \pm 43$  mg/kg (Figura 4.8).

Podemos constatar que os teores de magnésio obtidos, muito embora sejam da mesma ordem de grandeza, são mais baixos que os valores unitários referidos por INSA (2006) para o bacalhau salgado seco demolhado (230 mg/kg) e cozido (310 mg/kg).

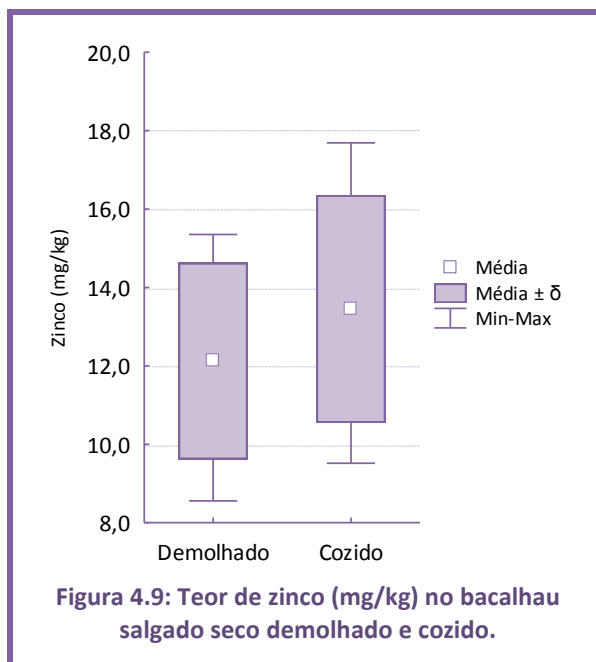


O mesmo se verifica para o bacalhau fresco e para algumas espécies afins (abrótea e maruca), em que os valores rondam os 300 mg/kg, tanto para cru como cozido (Bandarra *et al.*, 2004; INSA, 2006).

#### 4.5.2. MICROELEMENTOS ESSENCIAIS

O **zinco** foi, de entre os microelementos, o mais abundante tanto no bacalhau salgado seco demolhado como no cozido, tendo como média  $12,1 \pm 2,5$  e  $13,4 \pm 2,9$  mg/kg, respectivamente (Figura 4.9). Estes valores estão próximos aos obtidos por INSA (2006) que foram de 8 mg/kg para bacalhau salgado seco demolhado e de 11 mg/kg para bacalhau salgado seco cozido.

Os teores encontrados são também semelhantes aos do bacalhau fresco e espécies afins, tanto em cru como em cozido (Bandarra *et al.*, 2004; INSA, 2006).



Como constituinte de inúmeras enzimas, o zinco é responsável por funções biológicas importantes (Oehlenschläger, 1997; Çelik & Oehlenschläger, 2004<sup>b</sup>, 2005) que só com estas concentrações relativamente elevadas conseguem ser mantidas (Oehlenschlager, 1997). Concentrações mais elevadas nos tecidos podem então indicar uma necessidade desse elemento por parte do organismo na manutenção dessas funções metabólicas (Carvalho *et al.*, 2005).

Em relação ao **ferro**, a concentração média rondou os 2,0 mg/kg tanto no bacalhau salgado seco demolhado como no cozido (Figura 4.10).

Quando comparados com os valores citados na literatura, verificou-se que o bacalhau salgado seco demolhado apresenta teores semelhantes aos referidos por INSA (2006) e Bandarra *et al.* (2004) (2 mg/kg). No entanto, no bacalhau salgado seco cozido o teor médio encontrado foi mais baixos que o apresentado pelos mesmos autores que mencionam um teor na ordem dos 6 mg/kg.

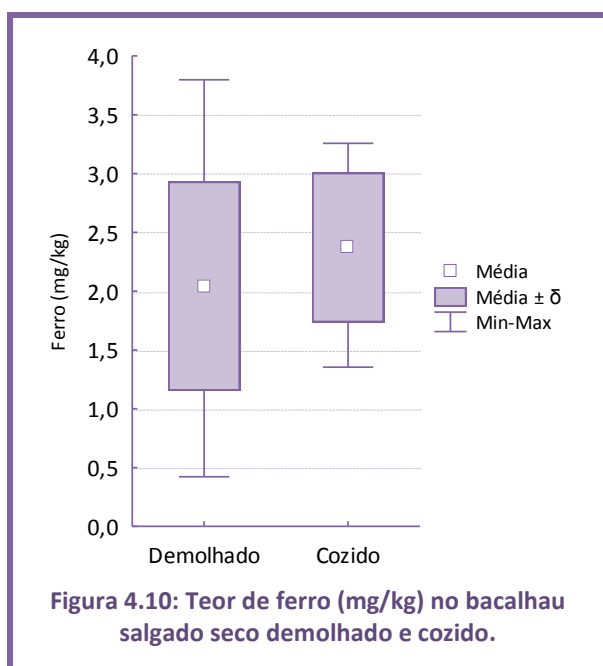


Figura 4.10: Teor de ferro (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.

Os valores obtidos são também análogos aos do bacalhau fresco e espécies afins, tanto no cru como após tratamento culinário (Bandarra *et al.*, 2004; INSA, 2006).

Comparativamente com os outros elementos, o **cobre** foi um dos metais com a concentração mais baixa, tanto no bacalhau salgado seco demolhado como cozido. Deste modo, a concentração média de cobre no bacalhau salgado seco demolhado foi de  $0,22 \pm 0,08$  mg/kg, tendo como mínimo 0,13 mg/kg e como máximo 0,35 mg/kg (Figura 4.11).

Estes valores são semelhantes aos referidos por

Bandarra *et al.* (2004), que indicam para esta matriz, bem como para este produto em fresco, um valor médio unitário de Cu < 0,3 mg/kg.

Na abrótea e na maruca crua, Bandarra *et al.* (2004) apresentaram teores de 0,6 mg/kg e de 0,3 mg/kg, respectivamente.

O bacalhau salgado seco, após cozedura, apresentou níveis de Cu entre 0,14 e 0,34 mg/kg e um teor médio de  $0,21 \pm 0,06$  mg/kg. Esta concentração, quando comparada com a referida noutros trabalhos (Bandarra *et al.*, 2004), foi inferior na medida em que estes autores indicam um valor de Cu, após cozedura, de 14 mg/kg. No entanto, Lall (1995) menciona que o bacalhau salgado seco, de um modo geral, pode apresentar concentrações de Cu entre 0,2 e 5,5 mg/kg.

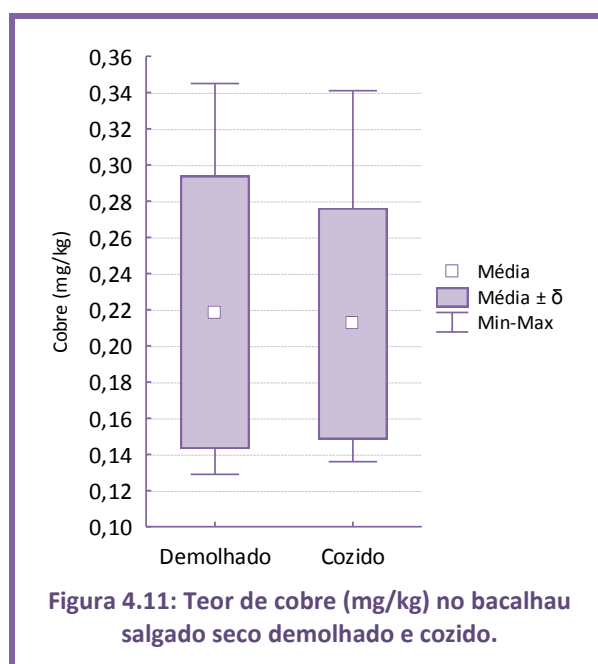


Figura 4.11: Teor de cobre (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolhado e cozido.

O manganês foi, conjuntamente com o Cu, o elemento que apresentou concentrações mais baixas, tanto no bacalhau salgado seco demolido ( $0,23 \pm 0,10$  mg/kg) como no bacalhau salgado seco cozido ( $0,25 \pm 0,12$  mg/kg) (Figura 4.12).

Bandarra *et al.* (2004), obteve no seu estudo valores bastante próximos dos obtidos, <0,2 mg/kg no demolido e 0,4 mg/kg no cozido.

Também para bacalhau fresco e para espécies afins de bacalhau (abrótea e maruca), em cru, os teores obtidos são da mesma ordem de grandeza (abaixo ou igual a 0,2 mg/kg) (Bandarra *et al.*, 2004).

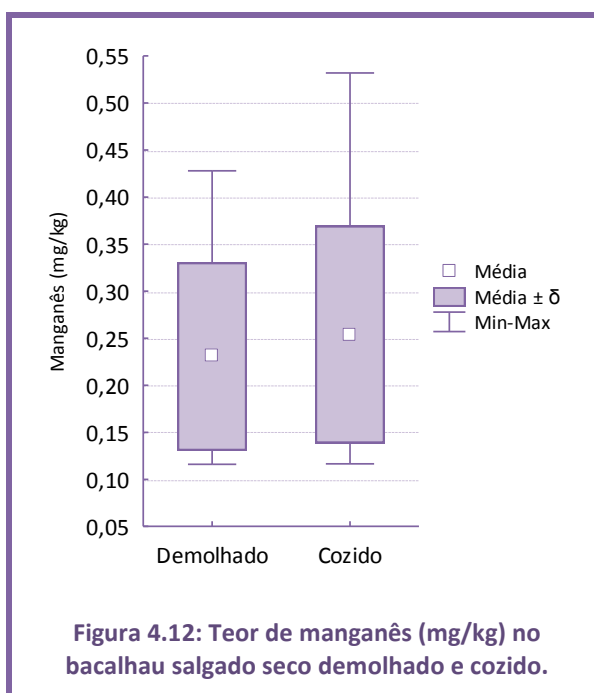


Figura 4.12: Teor de manganês (mg/kg) no bacalhau salgado seco demolido e cozido.

#### 4.5.3. CONTRIBUIÇÃO NUTRICIONAL DO BACALHAU SALGADO SECO NO QUE RESPEITO AO TEOR DE MACRO E MICRO ELEMENTOS

Atendendo às doses de ingestão alimentar de referência (DRI), publicadas pelo “Institute of Medicine (IOM, 2005), foi calculada a contribuição nutricional que o bacalhau salgado seco após cozedura proporciona em termos de macro e microelementos. Os DRI dizem respeito a um conjunto de quatro valores de referência: RDA (ingestão alimentar recomendada), AI (ingestão adequada), EAR (necessidade média estimada) e UL (nível máximo de ingestão tolerável). Tanto os RDA como os AI, para os macro e microelementos, são dados em concentração por dia e, desta forma, estes valores serão referidos como doses diárias recomendadas (DDR).

Deste modo, no sentido de se ilustrar a contribuição nutricional do bacalhau salgado seco, em termos dos macro e micro elementos estudados, foi calculada a dose diária estimada (DDE) e esta comparada com doses diárias recomendadas (DDR) publicadas pelo IOM (2005).

Para o cálculo da DDE foi utilizando o teor médio do mineral obtido no bacalhau salgado seco cozido (mg/kg), e considerada uma refeição de 150 g.

A contribuição nutricional do bacalhau salgado seco cozido, em termos de macro e microelementos, foi estimada com base no cálculo da percentagem da dose diária recomendada



(DDR %) atingida, tendo em conta, como referido, os níveis recomendados (IOM, 2005). Para este cálculo foram consideradas as DDR para adultos, dados pelos respectivos RDA ou AI, e os valores obtidos no cálculo da DDE (expressa em mg de elemento por 150 g de produto).

A Tabela 4.2 apresenta a contribuição nutricional de bacalhau salgado seco cozido, após demolha, em termos de macro e microelementos em relação às DDR.

Como pode ser observado na referida Tabela 4.2 o bacalhau salgado seco é uma boa fonte de zinco e de sódio. Assim, o consumo da dose de bacalhau salgado seco cozido considerada (150 g) permite satisfazer um quarto das necessidades diárias de zinco (25,2%). De acordo com Lall (1995) o pescado, comparativamente à carne de animais domésticos, é mais rico em cobre e é considerado, de uma forma geral, uma fonte recomendada de zinco. Por outro lado, a mesma dose fornece uma quantidade assinalável de sódio (71,7%), preenchendo quase na totalidade a dose diária recomendada. No entanto, considerando que na dieta alimentar actual o consumo de sal é excessivo (Teste Saúde, 2005; Feng & Graham, 2010) e que do seu consumo desregrado pode advir consequências nefastas para a saúde, nomeadamente ao nível da pressão arterial e das doenças cardiovasculares, sugere-se que este alimento seja consumido parcimoniosamente.

Para os restantes elementos a percentagem atingida da DDR variou entre 0,7% (K) e 7,5% (Mg).

Desta forma, e em resumo, o bacalhau salgado seco demolhado e cozido, representa uma contribuição interessante destes elementos numa dieta alimentar variada e equilibrada.

Tabela 4.2: Contribuição nutricional do bacalhau salgado seco cozido, após demolha, em termos de macro e microelementos essenciais, para um adulto e através do consumo de uma refeição de 150 g do alimento.

Minerais	Teor (mg/kg)	DDE (mg/150 g)	DDR* (mg/dia)	DDR (%)
Potássio (K)	204	31	<b>4700</b>	<b>0,7%</b>
Sódio (Na)	5733	860	<b>1200-1500</b>	<b>71,7%</b>
Magnésio (Mg)	154	23	<b>310-420</b>	<b>7,5%</b>
Zinco (Zn)	13,4	2,02	<b>8 a 11</b>	<b>25,2%</b>
Ferro (Fe)	2,4	0,36	<b>8 a 18</b>	<b>4,4%</b>
Cobre (Cu)	0,21	0,03	<b>0,9</b>	<b>3,5%</b>
Manganês (Mn)	0,25	0,038	<b>1,8-2,3</b>	<b>2,1%</b>

\* DDE: Dose diária estimada; DDR – Dose diária recomendada conforme IOM, 2005 (a negrito a dose diária recomendada utilizada em DDR(%))

#### 4.6. QUANTIFICAÇÃO DE METAIS CONTAMINANTES

Como já referido, o consumo de produtos da pesca pode oferecer inúmeros benefícios nutricionais e dietéticos. Todavia, associado a estes, podem também apresentar alguns perigos, como a presença de elementos tóxicos nos seus tecidos edíveis, como o mercúrio (Hg), cádmio (Cd) e chumbo (Pb). Estes contaminantes, são tóxicos cumulativos, para os quais não se conhece nenhuma função essencial e devido à sua toxicidade são considerados um factor de risco para a saúde do consumidor.

Vários autores (Campbell *et al.*, 2005; Afonso *et al.*, 2008; Polak-Juszczak *et al.*, 2009) indicam que existe uma relação entre a acumulação deste tipo de metais e o nível da poluição na área do habitat do peixe.

No bacalhau salgado seco, tal como para outros produtos da pesca, é reconhecida a presença de mercúrio, cádmio e chumbo, nos seus tecidos edíveis (Afonso *et al.*, 2006 e 2008; Amlund *et al.*, 2007; Polak-Juszczak, 2009).

Assim, a determinação dos teores destes metais tóxicos no pescado é da maior importância, na medida em que fornece elementos de base para o estudo de perigos e riscos e permite evidenciar a acumulação destes em algumas espécies.

Por outro lado, o consumo de pescado contaminado é responsável por uma importante via de exposição do ser humano a estes elementos tóxicos (Lavilla *et al.*, 2008). Desta forma, saber o seu teor nos produtos da pesca é também de extrema importância na medida em que a protecção do consumidor apenas é eficiente quando disponíveis dados exactos destes elementos para determinadas espécies (Çelik *et al.*, 2004<sup>a</sup>).

Sendo assim, estudou-se as concentrações de Hg, Cd e Pb no bacalhau salgado seco demolhado e no bacalhau salgado seco cozido, para melhor conhecermos o nível de contaminação dos espécimes de bacalhau consumidos e comercializados em Portugal. No estudo do mercúrio foi também determinado a concentração deste elemento para o bacalhau salgado seco antes da demolha.

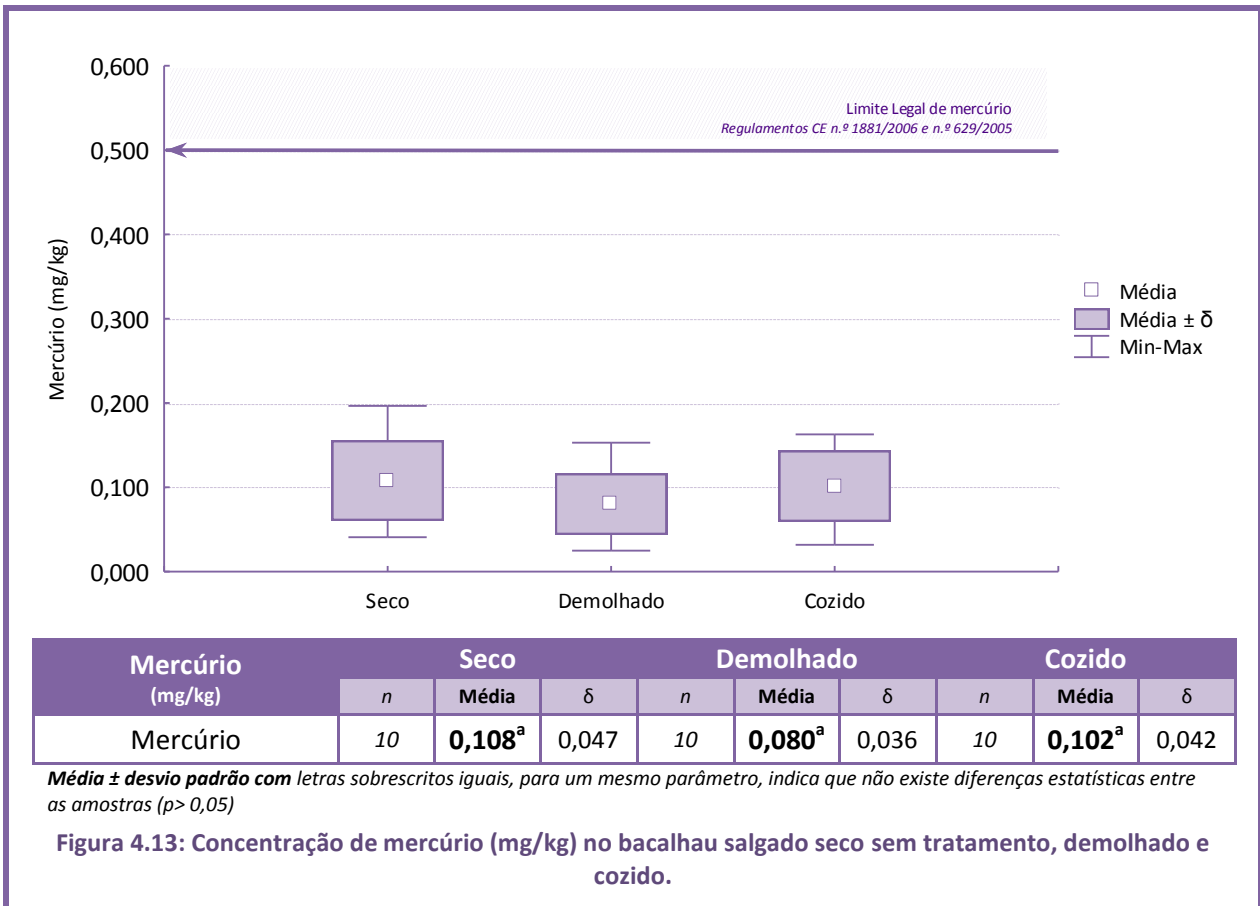
---

### 4.6.1. MERCÚRIO

Os teores médios de mercúrio observados nas amostras de bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e após tratamento térmico encontram-se ilustrados na Figura 4.13 e apresentados de forma detalhada no Anexo III, Tabela III.6.

Observando globalmente os resultados verifica-se que os valores de mercúrio situaram-se entre 0,025 e 0,197 mg/kg. Os teores máximos foram observados nas amostras de bacalhau salgado seco cozido, ao passo que os menores foram nas amostras de bacalhau salgado seco demolhado. O bacalhau salgado seco sem tratamento apresentou um teor médio de  $0,108 \pm 0,047$  mg/kg de Hg.

Desta forma, pode constatar-se que os valores de mercúrio no tecido muscular do peixe não são alterados pelos diversos tratamentos sofridos pelo bacalhau salgado seco (demolha e cozedura).



Comparativamente com o referido por Afonso *et al.* (2006), para espécimes de bacalhau salgado seco comercializado em Portugal, os valores de Hg obtidos no presente trabalho apresentam-se na mesma ordem de grandeza. Assim, segundo os mesmos autores, o bacalhau salgado seco sem tratamento mostrava uma média de  $0,09 \pm 0,04$  mg/kg e o bacalhau salgado seco demolhado uma média de  $0,11 \pm 0,05$  mg/kg.

No entanto, os valores obtidos são ligeiramente inferiores aos registados no bacalhau fresco por Plessi (2001), Campbell (2005) e Burger (2007), que indicam valores de  $0,159 \pm 0,077$  mg/kg, 0,13 mg/kg e 0,17 mg/kg, respectivamente.

Considerando outras espécies de peixe capturadas e comercializadas em Portugal, como o cantarilho, areeiros, tamboris e peixe-espada preto (Afonso *et al.*, 2008), o bacalhau salgado seco apresenta níveis mais baixos deste contaminante (menos 0,3 mg/kg que a média de Hg apresentada no aludido estudo).

Segundo o descrito por Cabañero *et al.* (2004), que estudou a concentração de mercúrio em atum, peixe espada preto e sardinhas, vendidos em Espanha, podemos verificar que o bacalhau

salgado seco analisado no presente estudo apresentou teores de mercúrio inferiores ao atum e ao peixe espada (os autores em apreço indicam teores que rondam os 0,4 mg/kg para estas espécies), mas superiores à sardinha, que apresenta valores naquele estudo na ordem dos  $0,072 \pm 0,002$  mg/kg.

De acordo com o regulado pela UE (2006<sup>a</sup>; 2008), os peixes em geral, incluindo o bacalhau salgado seco, devem apresentar um teor máximo de mercúrio de 0,50 mg/kg. Atendendo aos níveis obtidos deste contaminante, salienta-se o facto de que todas as amostras de bacalhau salgado seco analisadas se encontravam abaixo do referido limite legislado.

---

### 4.6.2. CÁDMIO

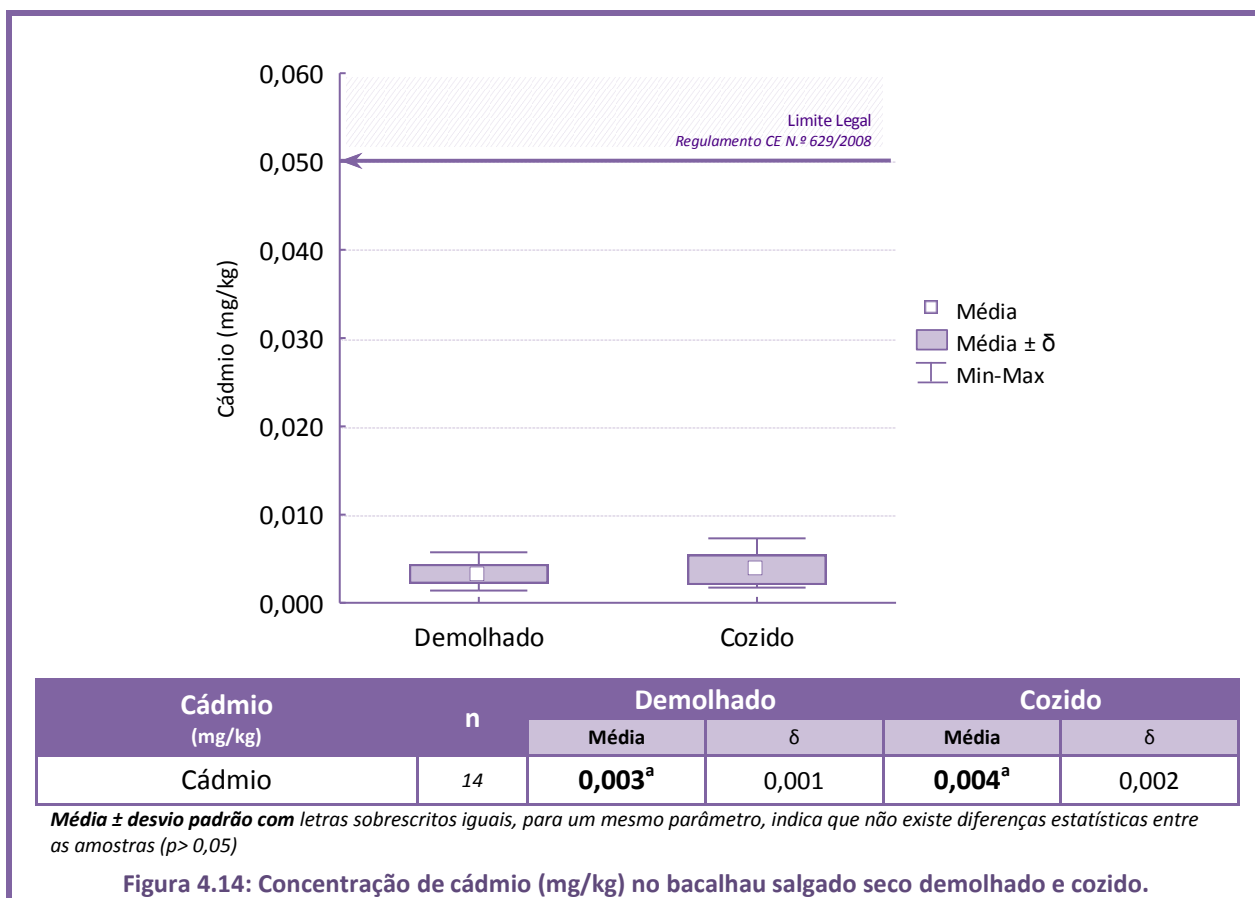
Neste trabalho foram determinados os teores de cádmio em bacalhau salgado seco demolido e após tratamento térmico. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 4.14 e apresentados de forma detalhada no Anexo III, Tabela III.7.

Constatou-se que as concentrações observadas, tanto no bacalhau salgado seco demolido como no cozido, não apresentam diferenças significativas. Deste modo, no caso do bacalhau salgado seco demolido o teor de cádmio foi de  $0,003 \pm 0,001$  mg/kg ao passo que no cozido temos um teor de  $0,004 \pm 0,002$  mg/kg.

Os resultados obtidos para o cádmio são semelhantes aos verificados em outros estudos realizados em bacalhau salgado seco comercializado em Portugal. Efectivamente Afonso *et al.*, (2006) refere que os teores de cádmio, determinados em bacalhau salgado seco sem tratamento e demolido, apresenta valores abaixo de 0,01 mg/kg.

Tal como o observado para o mercúrio, verifica-se que o bacalhau salgado seco apresenta níveis de contaminação por cádmio baixos comparativamente com os de outras espécies de peixe com interesse económico em Portugal (Afonso *et al.*, 2008).

Por outro lado, os teores de cádmio encontrados apresentam-se abaixo do teor máximo de 0,050 mg/kg, estabelecido pela UE (2006<sup>a</sup>; 2008). Outros autores (Henry *et al.*, 2004; Afonso *et al.*, 2006; Polak-Juszk, 2009) registaram também, para o bacalhau salgado seco, valores deste contaminante abaixo do limite estabelecido pela UE.



#### 4.6.3. CHUMBO

A Figura 4.15 ilustra os teores de chumbo no bacalhau salgado seco demolhado e cozido. A observação dos resultados obtidos permite constatar que o processo de cozedura não provocou alterações significativas na concentração média de chumbo.

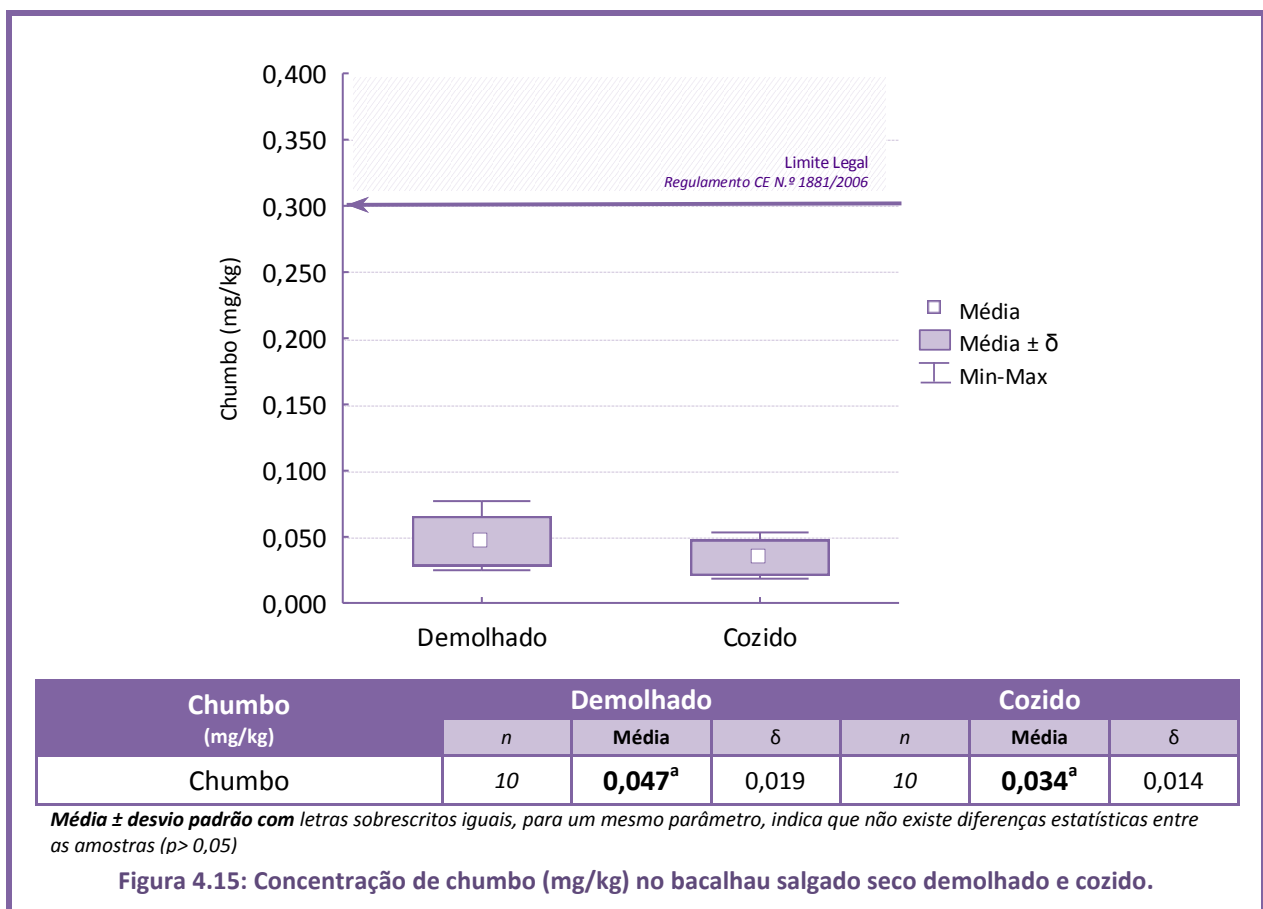
Os resultados obtidos para o chumbo no presente estudo, tal como acontece com o cádmio, são semelhantes aos obtidos em outros estudos realizados em bacalhau salgado seco comercializado em Portugal (Afonso *et al.*, 2006). Nesse trabalho, os autores referem um teor de chumbo <0,1 mg/kg.

Comparativamente com o verificado para outras espécies de peixe capturadas em Portugal (Afonso *et al.*, 2008), o bacalhau salgado seco apresenta nível de contaminação por chumbo ligeiramente mais elevado (mais 0,011 mg/kg que a média das espécies no aludido estudo).

De acordo com o legislado pela UE (2006<sup>a</sup>), o bacalhau salgado seco pode apresentar um teor máximo de chumbo de 0,30 mg/kg, o que significa que nenhum dos exemplares de bacalhau salgado

seco analisado apresentava valores superiores ao legislado. Valores referidos por outros autores para produtos de bacalhau (Zauke *et al.*, 1999; Afonso *et al.*, 2006; Henry *et al.*, 2004; Polak-Juszek, 2009) foram também abaixo dos limites estabelecidos pela União Europeia.

É de salientar ainda que a concentração deste elemento tóxico no meio marinho tem vindo a diminuir. Esta diminuição é resultado dos esforços que têm vindo a ser efectuados com vista à redução da poluição por chumbo, sendo a redução do consumo de gasolina com chumbo um bom exemplo (Storelli, 2008).



#### 4.6.4. CONTRIBUIÇÃO DO BACALHAU SALGADO SECO PARA A EXPOSIÇÃO HUMANA A METAIS CONTAMINANTES

O comité perito em aditivos alimentares e contaminantes (JEFCA) da FAO/WHO (Organização para a Alimentação e Agricultura/Organização Mundial de Saúde) recomenda uma ingestão semanal tolerável provisória (PTWI - Provisional Tolerable Weekly Intake) inferior a 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de peso corporal para mercúrio total (WHO, 1972), a 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de peso corporal para o metilmercúrio (WHO, 2003), a 7  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de peso corporal para cádmio (WHO, 2003) e a 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para o chumbo (WHO, 1999).

Como já referido, Portugal é um dos países europeus com maior consumo de produtos da pesca por habitante, cerca de 56 kg por ano (FAO, 2009), o que corresponde a um consumo diário de aproximadamente 150 g de peixe *per capita*.

No presente trabalho, calculou-se a ingestão estimada por refeição (expressa em  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{peso corporal}$ ) (Tabela 4.3) com o objectivo de se apreciar a quantidade de elementos contaminantes ingerida pelo consumidor numa refeição de bacalhau salgado seco. Para este cálculo utilizou-se os valores médios obtidos de mercúrio, cádmio e chumbo, foi considerada uma refeição de bacalhau salgado seco de 150 g e um adulto de 69 kg (peso médio do cidadão português de acordo com o UE, 2006<sup>b</sup>).

**Tabela 4.3: Concentração média de metais contaminantes (mercúrio, cádmio e chumbo) no bacalhau salgado seco cozido (mg/kg) e a dose de ingestão do elemento contaminante por peso corporal ( $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{peso corporal}$ ) e considerando uma refeição de 150 g de bacalhau salgado seco cozido num adulto de 69 kg.**

Elemento	PTWI* ( $\mu\text{g}/\text{semana}\cdot\text{peso corporal}$ )	Concentração (mg/kg)	Ingestão estimada por refeição ( $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{peso corporal}$ )	PTWI (%)
<b>Mercúrio (Hg)</b>	5	0,102	0,221	<b>4,4</b>
<b>Metilmercúrio (MeHg)</b>	1,6	0,091	0,199	<b>12,4</b>
<b>Cádmio (Cd)</b>	7	0,004	0,008	<b>0,1</b>
<b>Chumbo (Pb)</b>	25	0,034	0,074	<b>0,3</b>
	<b>TWI**</b>			<b>TWI**</b>
<b>Cádmio (Cd)</b>	2,5	0,004	0,008	<b>0,3</b>

\* PTWI - Ingestão semanal tolerável provisória recomendada pela FAO/WHO (PTWI - Provisional Tolerable Weekly Intake).

\*\* TWI - Ingestão semanal tolerável recomendada pela EFSA (TWI - Tolerable Weekly Intake).

A dose ingestão diária foi calculada, também para o metilmercúrio. Para tal, considerou-se que cerca de 90% do mercúrio total correspondia a metilmercúrio, tal como referido por diversos autores (Eisler, 2006; Afonso *et al.*, 2008; Nunes *et al.*, 2008).

A partir dos resultados obtidos, pode constatar-se que, na refeição considerada, nenhum dos elementos tóxicos estudados ultrapassa o valor de PTWI recomendado. Não obstante, os valores relativos calculados para o mercúrio (4,4% de PTWI) e metilmercúrio (12,4% de PTWI) são os mais elevados, comparativamente aos do cádmio (0,1% de PTWI) e do chumbo (0,3% de PTWI).

Por seu lado, a EFSA (European Food Safety Authority) estabelece para o cádmio uma ingestão semanal tolerável (TWI - tolerable weekly intake) de 2,5  $\mu\text{g}/\text{semana}\cdot\text{peso corporal}$  (EFSA, 2009).



Assim sendo, o consumo de uma refeição de 150 g, nas condições simuladas, dificilmente representará um perigo para o consumidor, na medida em que apenas 0,3% do TWI recomendado é atingido.

A título de curiosidade podemos afirmar que era necessário o consumo, por um indivíduo de 69 kg, de 9 refeições semanais de bacalhau salgado seco de 150 g para ultrapassar a ingestão semanal tolerável de metilmercúrio provisória recomendada pela FAO/WHO. No entanto, à medida que o peso corporal do consumidor for diminuindo o número de refeições necessárias para ultrapassar a ingestão semanal tolerável diminuirá. A título de exemplo seriam necessárias 7 refeições semanais para que um consumidor de 53 kg ultrapassasse o nível de contaminação acima indicado.

#### 4.7. COR

Na Tabela 4.4 apresentam-se os valores médios das coordenadas L\*, a\* e b\*, bem como o valor do croma e brancura para as amostras analisadas em bacalhau salgado seco sem tratamento, demolido e após tratamento térmico (cozido).

**Tabela 4.4: Valores da cor, considerando as coordenadas do sistema CIELab, no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolido e cozido.**

Cor (g/100 g)	Seco			Demolido			Cozido		
	n	Média	δ	n	Média	δ	n	Média	δ
L*	12	<b>86,30<sup>a</sup></b>	5,54	13	<b>76,41<sup>b</sup></b>	6,76	13	<b>78,45<sup>b</sup></b>	4,52
a*	12	<b>0,25<sup>a</sup></b>	0,88	13	<b>0,05<sup>a</sup></b>	0,59	13	<b>0,72<sup>a</sup></b>	0,77
b*	12	<b>15,47<sup>a</sup></b>	2,23	13	<b>15,73<sup>a</sup></b>	2,57	13	<b>16,79<sup>a</sup></b>	3,35
Croma	12	<b>15,49<sup>a</sup></b>	2,24	13	<b>15,74<sup>a</sup></b>	2,58	13	<b>16,82<sup>a</sup></b>	3,38
Brancura	12	<b>78,36<sup>a</sup></b>	2,92	13	<b>70,92<sup>b</sup></b>	4,83	13	<b>72,19<sup>b</sup></b>	2,93
Cor obtida (média)									

*Média ± desvio padrão com letras sobrescritas iguais, para um mesmo parâmetro, indica que não existe diferenças estatísticas entre as amostras (p > 0,05)*

A variação do L\*, resultante da demolha, corresponde a um escurecimento substancial

(redução de 11,5%) que em larga medida se manteve após a cozedura.

Os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  não sofreram nenhuma alteração significativa a nível do bacalhau salgado seco demolhado e cozido.

O teste paramétrico efectuado (teste Tukey) revela que o bacalhau salgado seco demolhado e cozido, comparativamente com o salgado seco, apresenta diferenças significativas em  $L^*$  e brancura derivadas do processo de demolha. Este procedimento provocou o escurecimento das amostras estudadas. Não se verificaram alterações significativas da cor decorrentes da cozedura.

#### 4.8. COEFICIENTES DE MASSA

Na Tabela 4.5 apresentam-se os valores médios dos coeficientes de massa de reidratação e após tratamento térmico para as amostras analisadas em bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e após tratamento térmico (cozido).

Reidratação compreende a difusão dos iões de sódio e cloreto do músculo para a água circundante e à hidratação do músculo. Existe uma relação inversa entre a absorção de água e a quantidade de sal perdida durante a reidratação. A osmose inversa prossegue até que o equilíbrio com a água circundante é atingido. O peso do peixe aumenta simultaneamente (Thorarinsdottir, 2010).

Tabela 4.5: Coeficientes de massa de reidratação e após tratamento térmico.

Coeficientes de massa	<i>n</i>	Bacalhau Salgado Seco
Reidratação	13	<b>1,26</b>
Após tratamento térmico	12	<b>0,77</b>

A análise destes coeficientes revela que no processo de demolha o bacalhau salgado seco absorveu água em quantidade superior ao sal entretanto perdido, voltando a perdê-la no processo de cozedura.

## 5. CONCLUSÃO

O bacalhau salgado seco é um dos produtos mais consumido em Portugal. Por essa razão, o conhecimento da sua composição química, nutricional e toxicológica assume grande interesse e pertinência.

No decurso do trabalho realizado estudou-se a composição das diversas amostras, o que permitiu comparar o mesmo bacalhau salgado seco antes e após processamento - bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e cozido.

Os resultados produzidos no âmbito deste trabalho, de uma forma genérica, confirmam os dados consultados na literatura, atestando a qualidade nutricional deste alimento, essencialmente por ser rico em proteínas e ter um baixo teor de gordura e de colesterol, permitindo uma alimentação equilibrada e preventiva contra certas doenças cardiovasculares, tão frequentes hoje em dia. No entanto, note-se que esta característica positiva só poderá ser aproveitada desde que na preparação culinária haja o cuidado de demolhar conveniente o bacalhau salgado seco, de forma a diminuir para níveis adequados o teor de cloretos.

Não obstante, os dados revelaram que algum bacalhau salgado seco disponibilizado ao público em Portugal tem teores de humidade que ultrapassam as normas legais vigentes. Estes níveis de humidade constituem riscos superiores de contaminação microbiológica. Assim sendo, este valor indicia a necessidade de uma maior monitorização deste elemento na qualidade do bacalhau salgado seco disponibilizado ao consumidor.

No que diz respeito ao fornecimento de elementos essenciais, verifica-se que o bacalhau salgado seco é uma boa fonte de zinco (Zn) e uma razoável fonte magnésio (Mg), uma vez que numa refeição de 150 g disponibiliza 25,2% de zinco e 7,5% de magnésio, tendo em consideração a dose diária recomendada para estes elementos.

O bacalhau salgado seco estudado não apresentou níveis muito elevados de contaminação por metais pesados, como o mercúrio, cádmio e chumbo, de acordo com os limites legislados pela UE e WHO/FAO, pelo que pode considerar-se que o consumo deste produto não constituiu um perigo para a população portuguesa, considerando um consumo semanal de bacalhau salgado seco de

acordo com o estudado no presente trabalho. No entanto, parece-nos importante manter a monitorização dos níveis de contaminantes, sobretudo no que diz respeito ao mercúrio (Hg).

Em relação à cor foi possível chegarmos à determinação de um padrão para a coloração do bacalhau salgado seco nas diferentes amostras, ou seja no bacalhau salgado seco sem tratamento, demolhado e cozido, que poderá servir de referência a outros estudos elaborados nesta área.

### 5.1. PERSPECTIVAS FUTURAS

Posto isto, parece-nos importante continuar a estudar o bacalhau salgado seco, considerando as diversas fases de tratamento culinário, abrangendo um maior número de amostras, tratamentos culinários e averiguando outras variáveis relacionadas com as amostras, nomeadamente a espécie, o comprimento, a idade, o sexo, a origem geográfica, o nível de contaminação do ecossistema de origem, entre outras. Além disso, é necessário alargar o âmbito da própria investigação de forma a produzir constituições nutricionais mais completas, que considerem, por exemplo, o perfil lipídico, a composição amino-proteica, perfil vitamínico e de outros minerais presentes neste produto da pesca.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Afonso, C., Lourenço, H. M., Martins, M. F., Nunes, M. L. (2006). Contaminant metals in cod products. In: J.B. Luten, C. Jacobsen, K. Bekaert, A. Sæbø, J. Oehlenschläger (Eds.), *Seafood research from fish to dish*. Wageningen Academic Publishers, The Netherlands, pp. 500–506.
- Afonso, C., Lourenço, H. M., Pereira, C., Martins, M. F., Carvalho, M. L., Castro, M., Nunes, M. L. (2008). Total and organic mercury, selenium and  $\alpha$ -tocopherol in some deep-water fish species. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88: 2543–2550.
- Albuquerque, R. M. (1954-1956). *Peixes de Portugal e Ilhas Adjacentes – Chaves para a sua determinação*. IPCP, 1164 p.
- Al-Ghais, S. M. (1995). Heavy metal concentrations in the tissue of *Sparus sarba* Forskål, 1775 from the United Arab Emirates. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 55: 581-587.
- Amlund, H., Lundebye, A.-K., Berntssen, M. H. G. (2007). Accumulation and elimination of methylmercury in Atlantic cod (*Gadus morhua* L.) following dietary exposure. *Aquatic Toxicology*, 83(4): 323-330.
- Artemis, P., Simopoulos, M. D. (1997). Nutritional aspects of fish. In: J. B. Luten, T. Børresen, J. Oehlenschläger (Eds.), *Seafood from producer to consumer, integrated approach to quality*. Elsevier Science, B.V., Amsterdam, pp. 589-607.
- ATSDR (2008<sup>a</sup>). Toxicological profile for lead. Agency for toxic substances & Disease registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13-c6.pdf> (consultado em Outubro de 2010).
- ATSDR (2008<sup>b</sup>). Draft Toxicological profile for cadmium. Agency for toxic substances & disease registry. Atlanta, Georgia, 512 p.
- Bandarra, N. M., Calhau, M. A., Oliveira, L., Ramos, M., Dias, M. G., Bártolo, H., Faria, M. R., Fonseca, M. C., Gonçalves, J., Batista, I., Nunes, M. L. (2004). Composição e valor nutricional dos

- produtos da pesca mais consumidos em Portugal. Publicações Avulsas do IPIMAR, Lisboa, 103 p.
- Batista, I., Nunes, M. L. (1992). O Pescado – Manuseamento e Conservação em Refrigerado. Escola Portuguesa de Pesca, Lisboa, 87 p.
- Batista, I., Nunes, M. L. (1993). Salga e seca de peixe – Um guia prático. Instituto Nacional de Investigação das Pescas, Lisboa, 35 p.
- Belitz, H., Grosch, W. (1999). Food Chemistry. Springer, Germany, 992 p.
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2004). Food Chemistry. Springer-Verlag, Berlin, 1070 p.
- Bernardo, F. M. A., Martins H. M. (1997). O pescado na alimentação portuguesa. Instituto Nacional de Formação Turística, Lisboa, 185p.
- Bjørkevoll, I., Olsen, J.-V., Olsen, Ragnar L. (2004). Rehydration of salt-cured cod using injection and tumbling technologies. Food Research International, 37(10): 925-931.
- Botelho, A. T. (1956). Efeito bioquímico do sal na conservação do peixe. Conservas de peixe. 141: pp. 17, 23, 29.
- Bruce, Å., Elvingsson, P., Malmheden-Yman, I., Slorach, S. (1997). Coordination of nutritional, health risk and fair trading aspects of fish and fish products for human consumption. The experience of the Swedish national food administration. In: J.B. Luten, T. Børresen, J. Oehlenschläger (Eds.), Seafood from producer to consumer, integrated approach to quality. Elsevier Science, B.V, Amsterdam, pp. 621-632.
- Burger, J., Gochfeld M. (2005). Heavy metals in commercial fish in New Jersey. Environmental Research, 99(3): 403-412.
- Burger, J., Gochfeld M. (2007). Risk to consumers from mercury in Pacific cod (*Gadus macrocephalus*) from the Aleutians: Fish age and size effects. Environmental Research, 105(2): 276-284.
- Cabañero, A. I., Madrid, Y., Câmara, C. (2004). Selenium and mercury bioaccessibility in fish samples: an in vitro digestion method. Analytica Chimica Acta, 526: 51-61.

- Campbell, L. M., Norstrom, R. J., Hobson, K. A., Muir, D. C. G., Backus, S., Fisk, A. T. (2005). Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay). *Science of the Total Environment*, 351-352: 247-263.
- Capelli, R., Das, K., Pellegrini, R. D., Drava, G., Lepoint, G., Miglio, C., Minganti, V., Poggi, R. (2008). Distribution of trace elements in organs of six species of cetaceans from the Ligurian Sea (Mediterranean), and the relationship with stable carbon and nitrogen ratios. *Science of the Total Environment*, 390: 569-578.
- Cardiff University (2011). <http://www.cs.cf.ac.uk/Dave/Multimedia/lab.jpg> (consultado em Janeiro 2011).
- Cardoso, C., Mendes, R., Nunes, M. L. (2008). Development of a healthy low-fat fish sausage containing dietary fibre. *International Journal of Food Science & Technology*, 43: 276–283.
- Carvalho, M. L., Santiago, S., Nunes, M. L. (2005). Assessment of the essential element and heavy metal content of edible fish muscle. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 382: 426-432.
- Castro-González, M. I., Méndez-Armenta, M. (2008). Heavy metals: Implications associated to fish consumption, Mini-review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 26: 263-271.
- Çelik, U., Cakli, S., Oehlenschläger, J. (2004<sup>a</sup>). Determination of the lead and cadmium burden in some northeastern Atlantic and Mediterranean fish species by DPSAV. *European Food Research and Technology*, 218: 298-305.
- Çelik, U., Oehlenschläger, J. (2005). Zinc and copper content in marine fish samples collected from the eastern Mediterranean Sea. *European Food Research and Technology*, 220: 37-41.
- Çelik, U., Oehlenschläger, J., (2004<sup>b</sup>). Determination of zinc and copper in fish samples collected from Northeast Atlantic by DPSAV. *Food Chemistry*, 87: 343-347.
- CEN (2003). European Standard EN 14084: Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion. CEN - European Committee for Standardization, 16 p.
- Curry, E., Liu M. (2010). Metals In Health And Disease – Metals In Nutrition. <http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk/studentwebs/session2/group29/> (consultado em Agosto de 2010).

Decreto-Lei nº 25/2005, de 28 de Janeiro. Diário da República, I Série-A, n.º 20: 696-703.

DGPA (2002). Indicadores Sócio-Económicos. Direcção Geral das Pescas e Aquiculturas. 5 p.  
<http://www.dg-pescas.pt/mercados/indicadores.pdf> (consultado em Outubro de 2010).

DGPA (2007<sup>a</sup>). Plano estratégico nacional para a pesca 2007-2013. MADRP – Direcção Geral das Pescas e Aquicultura. Lisboa, 84 p.

DGPA (2007<sup>b</sup>). Programa operacional pesca 2007-2013. Direcção Geral das Pescas e Aquicultura, 98 p.

EFSA (2009). Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on cadmium in food. The EFSA Journal, 980: 1-139.

Eisler, R. (2006). Mercury hazards to living organisms. Taylor & Francis group, CCR press, Boca Raton, 312 p.

EPA (1998). Test method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrometry. Environment Protection Agency, Estados Unidos da América, 14 p.

FAO (1989). Yield and nutritional value of the commercially more important fish species. FAO Fisheries Technical Papers - Vol. 309, 187 p.

FAO (2005). Fisheries and Aquaculture topics. Composition of fish. Topics Fact Sheets. Text by Lahsen Ababouch. In: FAO Fisheries and Aquaculture Department  
<http://www.fao.org/fishery/topic/12318/en> (consultado em Dezembro de 2010).

FAO (2009). FAO Yearbook - Fishery and Aquaculture Statistics 2007. FAO Commodities, Vol. 101, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 99 p.

Favier J. C., Ireland-Ripert J., Toque C., Feinberg M. (1995). Répertoire général des aliments- table de composition. INRA editions, Paris, 897 p.

Feng, J. H., Graham, A. M. (2010). Reducing Population Salt Intake Worldwide: From Evidence to Implementation. Progress in Cardiovascular Diseases 52(5): 363-382.

Fishbase (2010). [www.fishbase.com](http://www.fishbase.com) (consultado em Dezembro de 2010).



FishSource (2010). [www.fishsource.org](http://www.fishsource.org) (consultado em Dezembro 2010).

Fraústo da Silva, J. J. R. (1985). *Introdução à Química da Vida*. Faculdade de Ciências de Lisboa, Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 209 p.

Frazier W. C., Westhoff D. C. (1988). *Food Microbiology - Fourth Edition*. Mc Graw-Hill International Editions - Food Sciences Séries, Singapura, pp. 121-133.

Freixo, J. (1958). Características de bacalhau com falta de sal. *Conservas de Peixe*, 152: 18-19.

Fremy, J-M., Bordet, F. (2002). Evaluation of consequences on human health related to the occurrence of contaminants in seafood. *Revue de Médecine Vétérinaire*, 153 (11): 7351-740.

Gordon, D. T. (1988). Minerals in sea foods: their bioavailability and interactions. *Food technology*, 42(5): 156-159.

Goyer, R. A. (1996). Toxic effects of metals. In: C.D. Klaassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. McGraw-Hill, Nova Iorque, pp. 691-736.

Goyer, R.A., Clarkson, T.W. (2001). Toxic effects of metals. In: C.D. Klaassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons*. McGraw-Hill, Nova Iorque, pp. 811 -867.

Guia Relacre 13 (2000). *Validação de métodos internos de ensaios em análise química*. Relacre, Lisboa. 50 p.

Haard, N. F. (1995). Composition and nutritive value of fish proteins and other nitrogen compounds. In: A. Ruitter (Ed), *Fish and fishery products. Composition, nutritive properties and stability*. Cab International, Wallingford, pp. 77-107.

Hajeb, P., Jinap, S., Ismail, A., Fatimah, A. B., Jamilah, B., Abdul Rahim, M. (2009). Assessment of mercury level in commonly consumed marine fishes in Malaysia. *Food Control* 20(1): 79-84.

Halliwell, B., Gutteridge, J. M. C. (2007). *Free radicals in biology and medicine*. Oxford University press Inc., Nova Iorque, 851 p.

Henry, F., Amara, R., Courcot, L., Lacouture, D., Bertho, M. L. (2004). Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Environment International* 30(5): 675-683.

- Huss, H. H. (1995). Quality and quality changes on fresh fish. FAO Fisheries Technical paper - 348. FAO, Rome. 203 p.
- INE (2010). [www.ine.pt](http://www.ine.pt). (consultado em Dezembro de 2010).
- INSA (2006). Tabela da composição de alimentos. Centro de Segurança Alimentar e Nutrição INSA (Eds.). Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge, Lisboa, 355 p.
- IOM (2004). Dietary reference intakes for water, potassium, sodium, chloride, and sulfate. National Academic Press, Washington (DC), 618 p.
- IOM (2005). Dietary reference intakes for energy, carbohydrate, fiber, fat, fatty acids, cholesterol, protein, and amino acids. National Academic Press, Washington (DC), 1131 p.
- IPQ (1990). NP 3357 – Pescado. Peixe salgado seco. Bacalhau e afins. Definição e preparação. Instituto Português da Qualidade, Caparica, 5 p.
- IPQ (2009<sup>a</sup>). NP 1972 – Produtos da pesca e da aquicultura: Determinação do teor de matéria gorda livre. Instituto Português da Qualidade, Caparica, 7 p.
- IPQ (2009<sup>b</sup>). NP 2032 – Produtos da pesca e da aquicultura: Determinação do teor de cinza total. Instituto Português da Qualidade, Caparica, 7 p.
- IPQ (2009<sup>c</sup>). NP 2282 – Produtos da pesca e da aquicultura: Determinação da humidade. Instituto Português da Qualidade, Caparica, 7 p.
- IPQ (2009<sup>d</sup>). NP 2929 – Produtos da pesca e da aquicultura: Determinação do teor em cloretos. Instituto Português da Qualidade, Caparica, 7 p.
- IPQ (2009<sup>e</sup>). NP 4488 – Produtos da pesca e da aquicultura: Determinação do teor de azoto total e cálculo do teor de proteína. Instituto Português da Qualidade, Caparica, 8 p.
- ISO (1994). ISO 5725 - Accuracy (Trueness and Precision) of measurement methods and results (part 1, 2, 3, 4, 5, 6).
- Jorhem, L. (2000). Determination of metals in food by atomic absorption spectrometry after dry ashing: NMKL Collaborative study. Journal Association of Official Analytical Chemists International, 83(5): 1204-1211.

- Klaveren, F. W., Legendre, R. (1965). Salted Cod. In: G.Borgstrom (Ed.), Fish as food – Vol III, Academic Press, Nova Iorque, pp. 133–163.
- Kořakowska, A., Olley, J., Dunstan, G. (2003<sup>a</sup>). Fish lipids. In: Z.E. Sikorski, A. Kořakowska (Eds.), Chemical and functional properties of food lipids. CRC Press, NW, pp. 221-264.
- Kořakowska, A., Sikorski, Z. E., (2003<sup>b</sup>). “The role of lipids in food quality.” In: Z.E. Sikorski, A. Kořakowska (Eds), Chemical and functional properties of food lipids. CRC Press, Nova Iorque, pp. 1-8.
- Kurlansky, M. (2000). O bacalhau, biografia do peixe que mudou o mundo. Terramar, Lisboa, 291 p.
- Lall, S. P. (1995). Macro and trace elements in fish and shellfish. In: A. Ruiter (Ed.), Fish and fishery products. Composition, nutritive properties and stability. Cab International, Wallingford, pp. 187-213.
- Lavilla, I., Vilas, P., Bendicho, C. (2008). Fast determination of arsenic, selenium, nickel and vanadium in fish and shellfish by electrothermal atomic absorption spectrometry following ultrasound-assisted extraction. Food Chemistry, 106: 403-409.
- Lichtenstein, A. H., Appel, L. J., Brands, M., Carnethon, M., Daniels, S., Franch, H. A., Franklin, B., Kris-Etherton, P., Harris, W. S., Howard, B., Karanja, N., Lefevre, M., Rudel, L., Sacks, F., Horn, L. V., Winston, M., Judith Wylie-Rosett, J. (2006). Diet and lifestyle recommendations revision 2006: A scientific statement from the American Heart Association Nutrition Committee. Circulation, 114: 82–96.
- MacKinney, G., Little, A. C. (1962). Colors of Food. The Avi Publishing Company, Westport, Connecticut, 308 p.
- Magalhães, J. R. (2001). Terra Nova - Terra do bacalhau. Comissão Nacional das Comemorações dos Descobrimentos Portugueses, 53 p.
- Magalhães, M. C., Costa, V., Menezes, G. M., Pinho, M. R., Santos, R. S., Monteiro, L. R. (2007). Intra- and inter-specific variability in total and methylmercury bioaccumulation by eight marine fish species from the Azores. Marine Pollution Bulletin 54(10): 1654-1662.
- Manso F., Cruz O., (1984). A epopeia dos Bacalhaus. DistriEditora, Porto, 111 p.

- Mar da Noruega (2011). [www.mardanoruega.com](http://www.mardanoruega.com) (consultado em Janeiro 2011).
- Marques F., Lopes A. M. (1996). *Faina Maior - A pesca do bacalhau nos mares da Terra Nova*. Quetzal Editores, Lisboa, 112 p.
- Mársico, E. T., Silva, C., Barreira, V. B., Mantilla, S. P. S., Moraes, I. A. (2009). Parâmetros físico-químicos de qualidade de peixe salgado e seco (bacalhau) comercializado em mercados varejistas. *Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)*, 68: 406-410.
- Martínez-Valverde, I., Periago, M. J., Santaella, M., Rós, R. (2000). The content and nutritional significance of mineral on fish flesh in the presence and absence of bone. *Food Chemistry*, 71: 503-509.
- Mídio, A. F., Martins, D. I. (2000). *Toxicologia dos Alimentos*. Varela Editora, São Paulo, 295 p.
- Miura, K., Naganuma, A., Himeno, S., Imura, N. (1995). Mercury toxicology. In: R. Goyer, G. Cherian (Ed.), *Toxicology of metals. Handbook of Experimental Pharmacology*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 163-180.
- Naemmi, E.D., Ahmad, N., Al-Sharrah, T.K., Behbahani, M. (1995). Rapid and simple method for determination of cholesterol in processed food. *Journal Association of Official Analytical Chemists*, 78: 1522-1525.
- Nøstvold, B. H., Østli, J. (2009). Bacalhau in Portugal: The Importance of Information at Point-of-Sale. *Jornal of Aquatic Food Product Technology*, 18: 135-145.
- Nunes, M. L., Bandarra, N. M., Batista, I. (2003). Fish products: contribution for a healthy food. *Electronic Journal of Environmental Agriculture Food Chemistry*, ISSN, 1579-4377: 453-457.
- Nunes, M. L., Batista, I., Bandarra, N., Morais, M. G., Rodrigues, P. O., (2008). Produtos da pesca: valor nutricional e importância para a saúde e bem-estar dos consumidores. *Publicações Avulsas do IPIMAR*, Lisboa, 77 p.
- Oehlenschläger, J. (1997). Marine fish – A source for essential elements?! In: J.B. Luten, T. Børresen, J. Oehlenschläger (Eds.), *Seafood from producer to consumer, integrated approach to quality*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, pp. 641-651.

- Oehlenschläger, J. (2000). Cholesterol content in edible part of marine fatty pelagic fish species and other seafood. In: S.A. Georgakis (Ed.), Proceedings 29th WEFTA Meeting 1999, Greek Society of food Hygienists and Technologist, Pieria, Greece, pp. 107-115.
- Oehlenschläger, J., (2006). Cholesterol content in seafood, data from the last decade: A review. In: J. B. Luten, C. Jacobsen, K. Bekaert, A. Saebø, J. Oehlenschläger (Eds.), Seafood research from fish to dish. Quality, safety and processing of wild and farmed fish. Wageningen Academic Publishers, The Netherlands, pp. 41-57.
- Os meus sabores (2010). <http://osmeussabores.blogs.sapo.pt> (consultado em Dezembro de 2010).
- Parazo, M. P. M., Lall, S. P., Castell, J. D., Ackman, R. G. (1998). Distribution of  $\alpha$ -tocopherols and  $\gamma$ -tocopherols in Atlantic salmon (*Salmo salar*) tissues. *Lipids*, 33(7): 697-704.
- Pedro, S., Rodrigues, M. J., Nunes, M. L., Albuquerque, M. M., Baptista, I. (2002). Bacalhau: Qualidade e Inovação Tecnológica. In: F. Ruano, F. Cardador, I. Batista, M. Falcão, T. Monteiro, V. Henriques (Eds.), Produtos da Pesca - Qualidade, Segurança e Inovação Tecnológica. Actas da Jornadas Técnicas e Científicas do IPIMAR. Publicações Avulsas do IPIMAR, pp. 49-58.
- Peraza, A. M., Ayala-Fierro, F., Barber, D. S., Casarez, E. Rael, L., (1998). Effects of micronutrients on metal toxicity. *Environmental Health Perspectives*, 106 (Supp.1): 1-27.
- Pigott, G. M., Tucker, B. W. (1990). Seafood: effects of technology on nutrition. Marcel Dekker Inc, Nova Iorque, 384 p.
- Plessi, M., Bertelli, D., Monzani, A. (2001). Mercury and Selenium Content in Selected Seafood. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14(5): 461-467.
- Polak-Juszczak, L. (2009). Temporal trends in the bioaccumulation of trace metals in herring, sprat, and cod from the southern Baltic Sea in the 1994-2003 period. *Chemosphere*, 76(10): 1334-1339.
- Ramo, J., Torreblanca, A., Mayans, J. D. (1993). Toxicidad de los metales. In: A. Mas, J.M. Azcue (Eds.), Metales en sistemas biológicos. PPU, S.A., Barcelona, pp. 143-162.
- Rebocho, N. (1989). O pescado na cozinha portuguesa – salgados, escorchados e alimados. *Pesca e Navegação*, 95: 56-57.

- Reddy, K. J., Marth, E. H. (1991). Reducing the Sodium Content of Foods: A Review. *Journal of Food Protection*, 54(2): pp 138-150.
- Reis, C. S. (1991). Enciclopédia temática Portugal Moderno – Agricultura e Pescas. Editora Pomos, Lisboa, pp. 192-193.
- Renzoni, A., Zino, F., Franchi, E. (1998). Mercury Levels along the Food Chain and Risk for Exposed Populations. *Environmental Research*, 77(2): 68-72.
- Sainclivier, M. (1985). *Industrie alimentaire halieutique, L'. Vol. 2: Des techniques ancestrales à leurs réalisations contemporaines: salage, séchage, fumage, marinage, hydrolysats. Sciences agronomiques*, Rennes. França, 434 p.
- Simopoulos. A. P. (1997). Nutritional aspects of fish. In: J.B. Luten, T. Borresen, J. Oehlenschläger (Eds.), *Seafood from producer to consumer*. Elsevier, Amsterdam, pp. 589-607.
- Sivaperumal, P., Sankar, T. V., Viswanathan Nair, P. G. (2007). Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. *Food Chemistry*, 102(3): 612-620.
- Soto, M., Marigómez, I. (1995). Techniques for the study of metals in cell biology. In: M.P. Cajaraville (ed.), *Cell biology in environmental toxicology*. Universidad del País Vasco, Bilbao, pp. 59-88.
- Storelli, M. M. (2008). Potential human risk from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). *Food and Chemical Toxicology*, 46: 2782-2788.
- Storelli, M. M., Giacomini Stuffer, R., Storelli, A., Marcotrigiano, G. O. (2003). Total mercury and methylmercury content in edible fish from the Mediterranean Sea. *Journal of Food Protection*, 60: 300-303.
- Stults, V. J. (1981). Nutritional hazards. In: H. R. Roberts (Ed.), *Food safety*. John Wiley & Sons, Estados Unidos da América, pp. 67–139
- Teste Saúde (2005). Portugueses abusam do sal. *Teste Saúde*, 53 (Fevereiro e Março): 9-13.
- Thorarinsdottir, K. A. (2010). The influence of salting procedures on the characteristics of heavy salted cod (Doctoral thesis). Lund University, Lund, 102 p.

- Thorarinsdottir, K. A., Arason, S., Geirsdottir, M., Bogason, S. G., Kristbergsson, K. (2002). Changes in myofibrillar proteins during processing of salted cod (*Gadus morhua*) as determined by electrophoresis and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 77(3): 377-385.
- Tocher, D. R. (2003). Metabolism and functions of lipids and fatty acids in Teleost fish. *Reviews in Fisheries Science*, 11(2): 107-184.
- Torreblanca, A., Mayans, J. D., Ramo, J. (1993). Acumulacion de metales. In: A. Mas, J.M. Azcue, (Ed.), *Metales en sistemas biológicos*. PPU, S.A., Barcelona, pp. 257-274.
- UE (2006<sup>a</sup>). Regulamento (CE) N° 1881/2006. JO L 364 20-12-2006. pp 5-24.
- UE (2006<sup>b</sup>) Special Eurobarometer 246 / Wave 64.3 – TNS Opinion & Social - Health and food. pp 94.
- UE (2008). Regulamento (CE) N° 629/2008. JO L 173 03-07-2008. pp 6-9.
- Vicente, D. N. S. (1997) A Fileira das Pescas Portuguesas, em [http://www2.uninova.pt/MARHE/duarte\\_nuno.html](http://www2.uninova.pt/MARHE/duarte_nuno.html) (consultado em Outubro 2010).
- Wąsowicz, E. (2003). Cholesterol and phytosterols. In: Z.E. Sikorski, A. Kofakowska (Eds.), *Chemical and functional properties of food lipids*. CRC Press, Nova Iorque, pp. 93-105.
- Watanabe, T., Kiron, V., Satoh, S. (1997). Trace minerals in fish nutrition. *Aquaculture*, 151: 187-207.
- WHO (1972). Evolution of mercury, lead, cadmium and the food additives amaranth, diethylpyrocyanate and octyl gallate. *FAO Nutrition meetings Report Series*, N°. 51A: WHO Food additives Series, 4 p.
- WHO (1999). Summary and conclusions of the sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). JECFA/61/SC, Rome, 1-10 June 1999, 21 p.
- WHO (2003). Summary and conclusions of the fifty-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). JECFA/61/SC, Rome, 10-19 June 2003, 22 p.
- Wilkins, P. C., Wilkins, R. G. (1997). *Inorganic chemistry in biology*. Oxford University Press, Oxford. 97 p.
- Zauke, G. P., Savinov, V. M., Ritterhoff, J., Savinova, T. (1999). Heavy metals in fish from the Barents Sea (summer 1994). *The Science of the Total Environment*, 227(2-3): 161-173.

Zelikoff, J. T., Bowser, D., Squibb, K. S., Frenkel, K. (1995). Immunotoxicity of low level cadmium exposure in fish: An alternative animal model for immunotoxicological studies. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 45: 235-248.



## 7. ANEXOS



## I. O BACALHAU

### I.1. CARACTERIZAÇÃO GENÉRICA

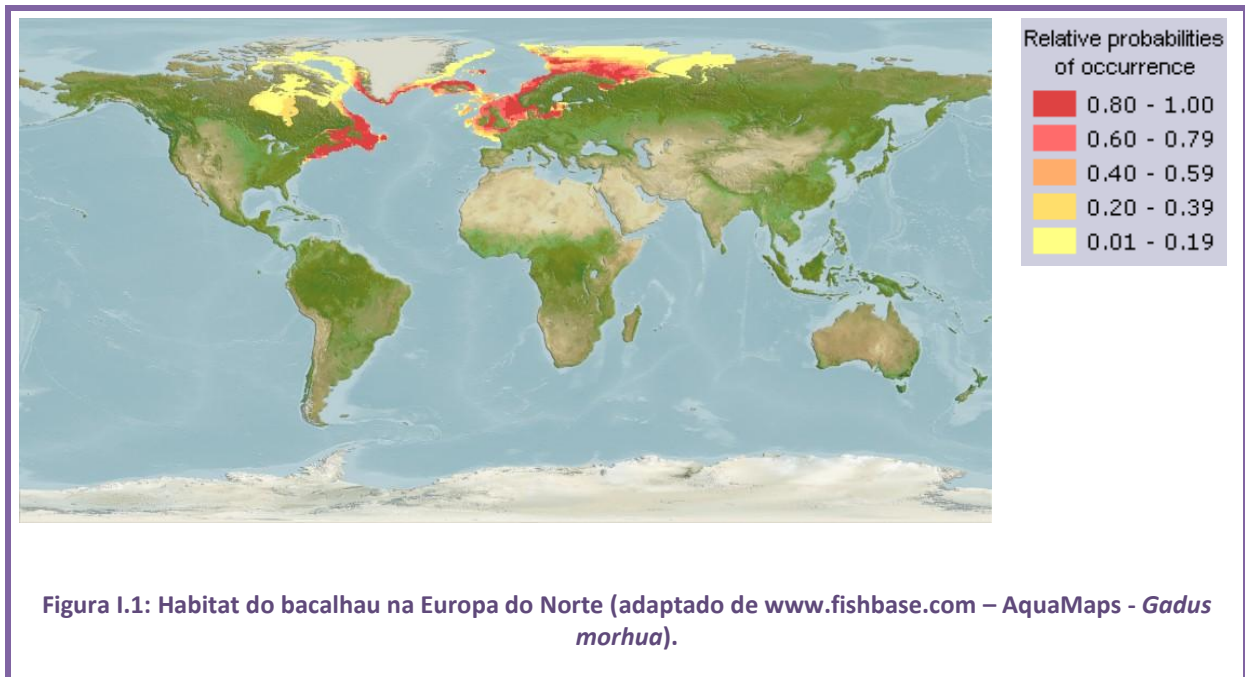
Segundo o Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro, existem apenas três espécies que podem ser consideradas bacalhau legítimo, sendo todas as outras espécies consideradas espécies afins. O nome comercial dessas espécies é o seguinte:

- Bacalhau ou Bacalhau do Atlântico (*Gadus morhua*)
- Bacalhau da Gronelândia (*Gadus ogac*)
- Bacalhau do Pacífico (*Gadus macrocephalus*)

Após captura, o bacalhau deve ser sangrado, eviscerado, decapitado, escalado, lavado, salgado e seco.

O bacalhau é um peixe de águas frias, pertencente à família dos Gadídeos, amplamente conhecido por toda a Europa (Manso *et al.*, 1984; Magalhães, 2001). O bacalhau é capaz de viver em águas com variações entre 0° e 20°C, embora apareça mais abundantemente em águas com temperaturas inferiores a 10°C (Manso *et al.*, 1984).

O bacalhau habita nos mares do Hemisfério Norte, perto do círculo polar, circulando em cardumes que podem deslocar-se da região da Terra Nova para a Islândia e Noruega. Estende-se para sul até ao Golfo do Biscaia, chega a Nordeste, e vai até ao cabo Hateras, a Noroeste (Manso *et al.*, 1984). As maiores concentrações encontram-se todavia nas águas do Noroeste do Atlântico, isto é, na Costa da Gronelândia, na América do Norte (desde o sul da Terra de Baffin até à Carolina do Norte) e na Terra Nova. No que se refere à zona europeia, este peixe abunda na Islândia, Ilhas Faroe, costas da Noruega, Mar de Barents, Mar Branco, Mar Báltico e Mar do Norte (Figura I.) (Manso *et al.*, 1984).



As concentrações mais importantes correspondem a populações migratórias que efectuam longas deslocações dentro da sua área de distribuição, percorrendo por vezes milhares de quilómetros. Junto das grandes populações de bacalhaus emigrantes existem sedentárias que vivem permanentemente junto à costa ou aos fiordes. As migrações obedecem a duas causas principais: busca de alimentos e reprodução. A rota dessas migrações é determinada principalmente por factores hidrográficos nomeadamente a temperatura da água, as correntes, a profundidade e o relevo submarino (Manso *et al.*, 1984).

Cada fêmea pode produzir entre quatro a nove milhões de ovos, que coloca em zonas específicas do oceano, com fundos relativamente baixos e temperatura entre os 4 e 12 °C. Após dois anos de vida, o bacalhau pode ter 40 cm de comprimento, e com sete anos terá 70 ou 80 cm podendo pesar até 4 Kg. É por esta altura do seu ciclo de vida que está em condições de se reproduzir. Existem bacalhaus que chegam a atingir um metro e meio de comprimento e perto de 90 kg de peso, sendo o seu período normal de vida de cerca de dez anos (Magalhães, 2001).

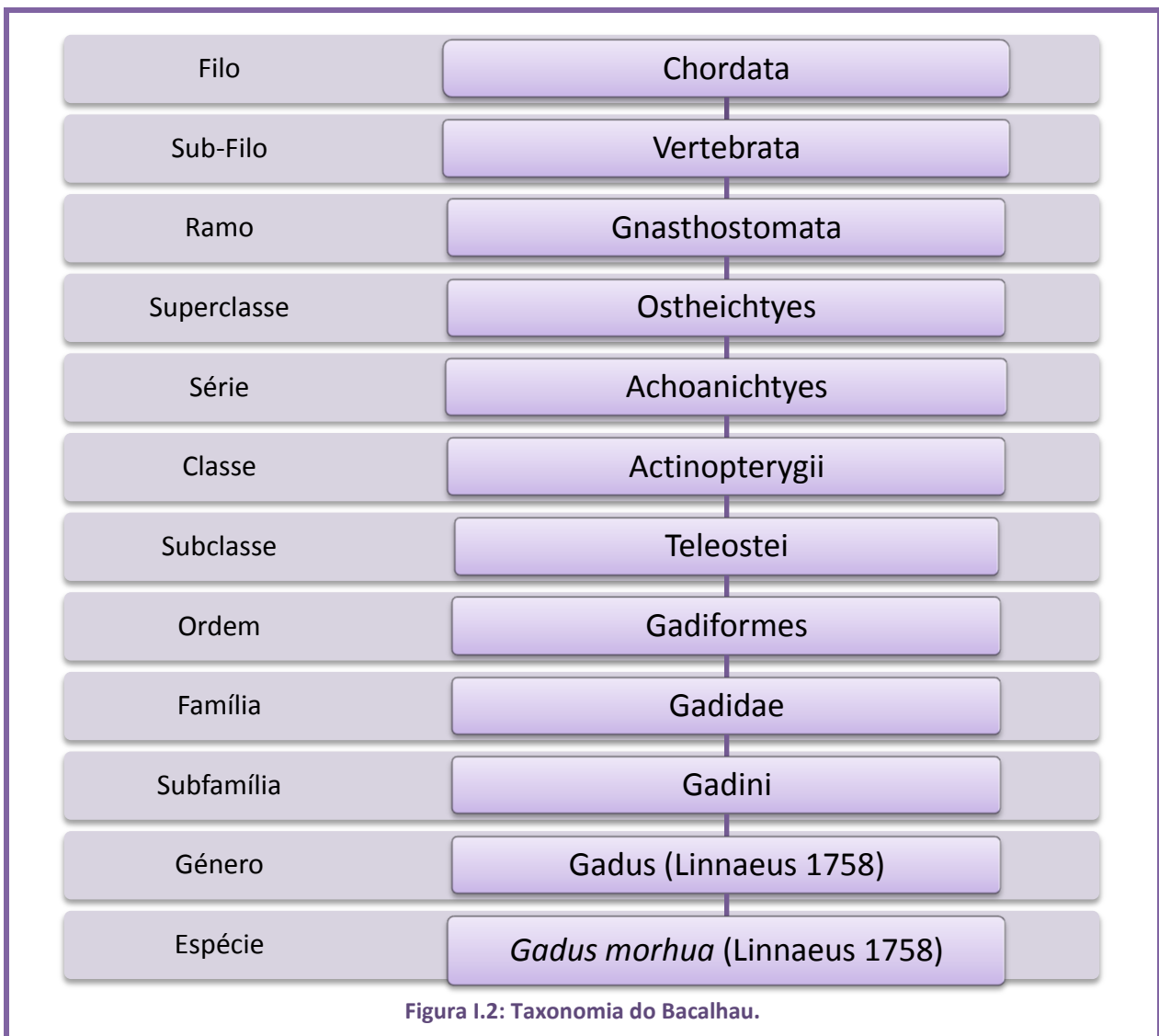
O bacalhau adulto é geralmente considerado como habitante de águas profundas (batipelágico ou demersal) ainda que possa viver em águas de superfície (pelágico) devido a condições hidrográficas desfavoráveis, quando se alimenta ou quando desova. Os ovos e as larvas são pelágicos, flutuando desde a superfície até perto do fundo, sendo a sua distribuição condicionada,

pelo menos parcialmente, pelas condições hidrográficas, nomeadamente temperatura e salinidade do local e do período do ano (Manso *et al.*, 1984).

Os ovos podem desenvolver-se desde temperaturas abaixo dos 0 °C até cerca dos 14 °C, mas a temperatura óptima para o seu desenvolvimento situa-se perto dos 5 °C. A mortalidade a que estão sujeitos os ovos e as larvas até atingirem o estado adulto é muito grande. A formação de classes anuais fortes, isto é, com um elevado número de sobreviventes capazes de sustentar a pescaria durante vários anos, está muito dependente da conjugação simultânea de vários factores ambientais óptimos para o desenvolvimento dos ovos e dos estados larvares. Torna-se assim difícil definir as "águas preferenciais do bacalhau" talvez porque a sua distribuição está mais dependente da disponibilidade das presas de que se alimenta do que directamente da temperatura da água. No entanto, os peixes maiores encontram-se, de facto, na maioria das áreas de pesca, em águas muito frias (Manso *et al.*, 1984).

### 1.2. CLASSIFICAÇÃO TAXONÓMICA

A taxonomia do bacalhau é complexa e são várias as espécies e subespécies descritas, mas de uma maneira geral os estudos de biologia e esforço de pesca aplicados ao bacalhau referem-se ao bacalhau do Atlântico Norte - *Gadus morhua*, cuja classificação é a seguinte (Albuquerque, 1954):



### 1.3. DESCRIÇÃO ANATÓMICA E APRESENTAÇÃO

O corpo do bacalhau é muito robusto, ligeiramente achatado de lado, afinando para a cauda e com uma cabeça tão grande que atinge cerca de 1/4 do comprimento total do peixe. A boca é larga, com o ângulo do maxilar rasgado atingindo a parte anterior do olho; o maxilar superior é mais saliente que o inferior e este com um grande barbilho mentoniano provido de células sensoriais. A barbatana dorsal é formada por três lobos distintos e separados; a barbatana anal com dois lobos distintos situados por baixo da segunda e terceira dorsais; as barbatanas pélvicas são curtas (Manso *et al.*, 1984).

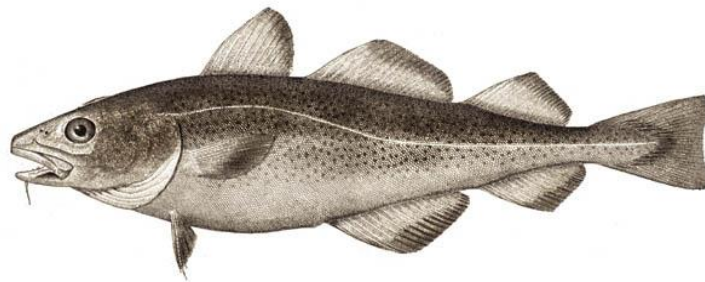


Figura 1.3: Representação de um bacalhau do Atlântico (*Gadus morhua*) (<http://www.fishsource.org/fishery/identification?fishery=Atlantic+cod+-+Barents+Sea>, consultada em Dezembro de 2010).

O corpo do bacalhau apresenta uma coloração verde azeitona claro ou acastanhado, frequentemente com numerosas manchas negras arredondadas, coloração que pode adaptar-se ao ambiente em que vive. A linha lateral é sempre mais clara, característica que distingue o bacalhau dos outros Gadídeos (Manso *et al.*, 1984).

#### 1.4. HISTÓRIA DA PESCA DO BACALHAU

A história da pesca do bacalhau está ligada à época dos descobrimentos portugueses do séc. XV e XVI. Durante esta época começa a ser conhecida a Terra dos Bacalhaus, nome dado à zona da Terra Nova, onde o peixe era abundante (Manso *et al.*, 1984). É a partir desta altura que se começa a assistir ao enraizamento do bacalhau nos hábitos alimentares dos portugueses (Manso *et al.*, 1984). Assim, saíam expedições anuais dos portos do norte do país e de Lisboa que traziam o peixe, cujo consumo se popularizou. Anualmente, uma frota de veleiros dirigia-se para a Terra Nova, onde os pescadores passavam alguns meses em duras tarefas de pesca à linha (Magalhães, 2001).

A pesca do bacalhau era muitas vezes descrita como "faina sazonal muito dura, em que estavam implicadas muitas comunidades piscatórias da costa portuguesa. Uma história de gosto alimentar, de recursos, de modos de vida, de cultura" (Magalhães, 2001).

Não se sabe exactamente quando se começou a pescar o bacalhau nos mares gelados do norte. Sabe-se, no entanto, que se tratava de uma prática corrente no princípio do século XV, confirmada, por exemplo, pela carta maiorquina de Gabriel Valseca, desenhada em 1439, que apresenta uma referência ao bacalhau nos mares da Islândia (Magalhães, 2001).

É portanto bastante antiga em Portugal a actividade da pesca do bacalhau. Há a certeza de que em 1504 já pescadores portugueses iam à Terra Nova. D. Manuel, por alvará de 14 de Outubro de 1506, mandou cobrar o dízimo da pesca da Terra Nova nos portos de Aveiro e Minho. No tempo de D. Manuel, Aveiro foi o porto português que mais naus enviou à pesca do bacalhau, possuindo os pescadores desta cidade 150 embarcações próprias para esta pesca (Marques e Lopes, 1996).

No reinado de D. João III o bacalhau tornou-se um valioso artigo de comércio, tendo sido organizadas frotas para a sua captura, estabelecidos direitos alfandegários e redigido regulamentos para o seu comércio (Manso *et al.*, 1984).

Depois de aproximadamente dois séculos de interregno quase absoluto, em 1835 surge em Portugal a Companhia de Pescarias Lisbonense, que se prepara para reatar a "Faina Maior". Em 1848 envia aos bancos da Terra Nova 19 navios de pesca (Magalhães, 2001).

Em 1872, a Bensaúde & Companhia mandou à pesca dois navios: a escuna *Creoula* e o patacho *Gaselle*. A Bensaúde tinha a sua sede no Faial, mas as condições climatéricas das ilhas não eram as mais adequadas para a seca do bacalhau, de forma que as instalações principais da empresa foram transferidas para a Azinheira Velha, à beira do rio Coina, perto do Barreiro. Na mesma altura, a Mariano e Irmãos, com sede na Figueira da Foz, enviou aos bancos o palhabote *Júlia I* e o lugre *Júlia II* (Magalhães, 2001), fazendo desta cidade o seu porto de armamento e mantendo Lisboa como porto de registo dos seus navios (Marques e Lopes, 1996).

Em 1911, foram 34 navios aos bancos, mas a pesca decaiu com a I Grande Guerra. Contudo, em 1922, já havia 62 navios nesta actividade. Eram navios em madeira de propulsão à vela, com armações diversas, construídos essencialmente nos estaleiros da Figueira da Foz, Aveiro e Viana do Castelo (Magalhães, 2001). Dois anos depois, em 1924, o número de navios aumenta para 65 (Marques e Lopes, 1996).

O bacalhau era apanhado com linha e anzol, com os pescadores protegidos do vento gelado atrás de uns biombos de tecido colocados em toda a borda do navio ou permanecendo dentro de barricas próprias (Magalhães, 2001). Dizem os pescadores que o bacalhau é um peixe "tolo", isto é,



corre para o anzol ou para qualquer outro objecto brilhante com grande voracidade e, uma vez preso, não faz qualquer tentativa para se libertar. Por isso, pode ser apanhado com zagaia, um aparelho de chumbo, com dois ganchos, que agarra o peixe que se aproxima, descuidado e atraído pelo brilho do chumbo polido (Magalhães, 2001).

Mais tarde começaram a usar redes de arrasto que permitiam apanhar muito mais peixe sem ser necessário estar a recolhê-los constantemente. No entanto este tipo de pesca começou a colocar em causa as populações de bacalhau nos locais de pesca (Kurlansky, 2000).

O enraizamento do bacalhau nos hábitos alimentares dos portugueses que, refira-se, se mantém até aos dias de hoje, começou, como já referido anteriormente, nos sécs. XV /XVI. Até aos nossos dias decorreram já cinco séculos em que o povo português nunca prescindiu do "fiel amigo", pescado por pescadores portugueses nos mares longínquos e frios da Terra Nova e Gronelândia, com inauditos sacrifícios, ou importado a peso de ouro de firmas estrangeiras (Manso *et al.*, 1984).



## II. CONSERVAÇÃO

A conservação do bacalhau compreende diversos métodos, entre os quais a cura e a secagem. Existem outros processos de conservação dos produtos da pesca que são utilizados no bacalhau. No entanto, uma vez que este estudo esteve centrado no bacalhau salgado, não se irá descrever outras formas de conservação.

Não obstante, os métodos acima indicados são sempre precedidos de procedimentos a bordo e antes da recepção na indústria, designados por pós-captura.

### II.1. PÓS-CAPTURA (PROCEDIMENTOS A BORDO E ANTES DA RECEPÇÃO NA INDÚSTRIA)

De todas as carnes, o músculo do peixe é a mais susceptível a autólise, oxidação, hidrólise lipídica e deterioração microbológica. Quando o pescado é capturado longe da recepção industrial, têm que ser aplicados métodos de conservação, logo no navio.

A evisceração deve ser feita o mais rapidamente possível, para que as enzimas digestivas cessem a sua actividade na cavidade abdominal. No entanto, as vantagens da evisceração podem ser diminuídas, caso não se proceda a um arrefecimento imediato do pescado.

O *rigor mortis*, é especialmente importante na conservação do peixe, pois retarda a autólise post-mortem e a decomposição bacteriana. Portanto, qualquer processo que prolongue o *rigor mortis*, prolonga também o tempo de conservação (por exemplo a refrigeração). O *rigor mortis*, é prolongado no tempo se o peixe tiver tido pouca actividade muscular antes da morte e se não for manipulado de forma rude e agressiva, durante a captura e o processamento posterior (é também variável de espécie para espécie e com o estado fisiológico da mesma). O pH final da carne de pescado está associado à quantidade de glicogénio existente no momento da morte. Uma menor actividade muscular, aumenta os níveis de glicogénio e diminui o pH.

Métodos assépticos que reduzam a contaminação do pescado são difíceis de aplicar, mas a contaminação grosseira antes do processamento pode ser evitada pela limpeza geral e estado sanitário dos barcos, lotas, cabazes, paletes, contentores e pelo equipamento industrial em geral, bem como pela utilização de gelo (água potável) de boa qualidade microbiológica. A remoção dos microrganismos é difícil, mas o facto da maior parte da contaminação se encontrar na superfície externa do peixe, permite remover a maior parte desses microrganismos, pela lavagem efectiva do muco e das lamas da superfície do peixe (Frazier, 1988).

### II.2. O PROCESSO DE CURA E SECA

O pescado salgado e seco tem uma história longa e antiga.

Quando o Homem desconhecia o processo de congelação, a conservação do peixe fazia-se pela seca ou pela salga. Era a actividade económica tão intensa, que justificou o aparecimento de empresas vocacionadas para esta laboração (Rebocho, 1989).

---

#### II.2.1. O SAL E OS PRINCÍPIOS DA CURA

Em todos os países do Mundo se usa o sal como processo de conservação na preparação dos mais variados produtos alimentares, como é o caso do pescado. Em Portugal, no entanto, é no bacalhau que se usa, de uma forma mais sistemática, este processo para garantir a sua conservação.

O sal não actua na conservação dos alimentos simplesmente como um anti-séptico (suposição já antiga) mas sim por uma acção desidratante do cloreto de sódio (NaCl), em relação aos alimentos a conservar. Durante a operação da salga o cloreto de sódio em contacto com a humidade exterior dos produtos alimentares, forma uma solução saturada de sal e os tecidos internos perdem água e impregnam-se de sal, originando uma solução proteico-salina (Botelho, 1956; Frazier, 1988).

O mecanismo de conservação consiste especialmente no aumento da tensão osmótica do meio e, conseqüente, na diminuição da actividade da água, que vai impedir a proliferação das bactérias e agentes de putrefacção (Botelho, 1956).

O sal utilizado é o cloreto de sódio mais ou menos puro. É branco e geralmente cristaliza em cubos. Em solução aquosa tem um sabor salobro amargo e apresenta um pH neutro (Klaveren e Legendre, 1965).

O sal destinado à preparação do peixe salgado deve ser limpo, livre de matérias e cristais estranhos, não mostrar sinais visíveis de conspurcação por parte do porão ou do local de armazenamento e não ter sido anteriormente utilizado. No entanto, ainda se pode adicionar ácido ascórbico, sorbato de sódio e potássio até 200 mg/100 Kg (isolado ou em mistura) e metabissulfito de sódio até 100 mg/kg (NP 3357, 1990).

O sal é chamado de marinho (solar) ou mineral (de mina), consoante a sua origem.

O sal marinho é extraído da água do mar, que foi previamente isolada em reservatórios próprios, em climas que favorecem a evaporação sob a acção dos raios solares (Kleveren e Legendre, 1965).

O sal mineral é obtido a partir de depósitos subterrâneos. É um produto natural de dissecação de mares antigos (Sainclavier, 1985).

---

### II.2.2. MÉTODOS DE SALGA

As salgas dependem, entre outros factores, das condições climáticas das regiões, da modalidade de pesca e da proximidade dos mercados, que determinam a capacidade de conservação dos produtos.

Assim, desenvolveram-se dois métodos principais: a salga seca ou livre e a salga húmida ou presa (Sainclavier, 1985).

Em ambos os métodos, o peixe deve ser muito bem aberto, eviscerado e lavado, retirando-lhe a cabeça e abrindo a cavidade abdominal toda; deve-se ainda eliminar a espinha dorsal, à excepção da porção final do rabo, que dá rigidez ao pescado aberto e facilita a sua manipulação. De seguida, deve ser lavado, pois os restos de vísceras, coágulos sanguíneos e as sujidades próprias da manipulação favorecem a multiplicação microbiana.

A salga seca é o método mais simples e pode ser efectuado em caixas de madeira ou então, sobre estrados de madeira e tanques pouco profundos, se a quantidade de peixe for pequena ou

grande, respectivamente. Este método consiste em estratificar o peixe e o sal (quantidade de sal aproximadamente 30-35% do peso de peixe a salgar), alternadamente e em pilhas, com perda da salmoura para o exterior. Os peixes já lavados e escalados devem ser sobrepostos com a parte aberta virada para cima, de modo que a parte grossa de um peixe contacte com a parte fina de outro peixe. Em intervalos frequentes, o pescado amontoa-se de novo, de tal forma, que as partes superiores dispõem-se ao fundo e vice-versa. Isto origina um produto uniformemente curado. A saída de água pode ser acelerada se colocarem sobre as pilhas, pesos, tábuas de madeira ou um plástico.

O pescado pode manter-se assim durante meses antes que seja dessecado. Este tipo de salga é muito característico do bacalhau e espécies afins. É um método mais rápido e mais intenso que a salga húmida.

É uma salga forte, aplicando-se sal grosso, que possua 40% de grãos com 2 mm, o qual se difunde no peixe. Porém, se durante a salga, a salmoura não for drenada, mas contactar com o pescado, executa-se uma cura ligeira ou de "Gaspé". O procedimento é idêntico ao anterior. O pescado depois de um determinado período de tempo emergido na própria salmoura, é lavado naquela e é retirado para expelir parte do seu líquido. A contaminação bacteriana depende da concentração do sal e da quantidade de água presentes no pescado. Na salga ligeira a quantidade de água inicial é elevada e a concentração de sal é baixa. Assim, este produto é mais difícil de processar que o sujeito a uma cura forte (Klaveren e Legendre, 1965).

A salga húmida não é usada para os gadídeos. Neste caso, o peixe é salgado numa salmoura artificial, previamente preparada. Esta salmoura deverá ter características específicas consoante o produto acabado que se pretende.

Consequentemente, o peixe tem uma fase de maturação mais ou menos prolongada por acção de enzimas tecidulares e digestivas, ou até enzimas de origem microbiana. Estes factores levam a um aumento progressivo de aminoácidos livres. O peixe adquire, então, o seu sabor característico (Sainclavier, 1985).

O bacalhau salgado verde (e espécies afins salgadas verdes) é o produto que após ter sido sangrado, eviscerado, descabeçado, escalado (ou simplesmente filetado), lavado e sujeito a maturação físico-química pelo sal, apresenta um teor de sal não inferior a 16%, expresso em cloreto de sódio, e um teor de humidade entre 51 e 58%. (Decreto-Lei n.º 25/2005, de 28 de Janeiro).

### 11.2.3. O PROCESSO DE SECAGEM

A secagem, assim como a salga, é uma operação simples - só é necessário deixar a água evaporar (Sainclavier, 1985).

Secar é equivalente a remover a água duma substância húmida. No caso específico do pescado curado, este processo permite a manutenção da qualidade do produto, mais do que a acção bacteriostática efectuada pelo cloreto de sódio (Klaveren e Legendre, 1965).

É necessário fazer uma secagem rápida, a fim de evitar alterações consequentes do pescado. Não obstante, esta secagem não deve ser demasiado rápida, uma vez que haveria o endurecimento da superfície do peixe.

Para separar e retirar as moléculas de água das células vizinhas, a fim de ser libertada em fase líquida, é preciso fornecer energia suficiente para romper as forças de Van der Waals, e romper ligações de hidrogénio ao nível molecular. O calor é a fonte de energia utilizada neste tipo de tratamento.

O ar quente ao contactar com o peixe, retira-lhe água, em forma de vapor. Esta simplicidade aparente, é o resultado de fenómenos físico-químicos complexos, tais como, a higrometria da mistura dos vapores de água, a entalpia do ar húmido, que permite avaliar as características da secagem, a saturação isoentálpica do ar, entre outros. A temperatura, humidade e velocidade do ar são factores extremamente importantes na secagem (Sainclavier, 1985).

Por outro lado, deve ter-se em conta as propriedades físicas do peixe. Incluem-se aqui, a espessura do pescado, a temperatura do peixe, a superfície de troca, o coeficiente de difusão de água no músculo, o processo de salga, etc.

A transferência de calor dá-se por condensação e convecção, enquanto que a transferência de matéria, a mais importante, dá-se por osmose da água líquida.

O efeito da secagem no pescado salgado é o de um aumento da concentração de cloreto de sódio, aumentando a pressão do fluido celular. Desta forma, para um teor igual de humidade existe uma diminuição significativa da actividade da água e um alargamento do período de conservação.

No caso particular dos peixes que sofrem uma cura ligeira, é necessário ter em conta que a sua superfície enquanto húmida, está mais susceptível à decomposição bacteriana (Klaveren e Legendre, 1965).

Existem duas formas de secagem: a natural e a artificial, também chamada industrial ou mecanizada.

A seca natural foi a única usada durante um longo período de tempo para preparar o pescado salgado. Não é muito complexa e dá bons resultados, se o clima for favorável. Origina um produto dessecado, que perde o sabor característico do produto cru, devido a complicadas alterações bioquímicas das proteínas durante o processo. Geralmente, os peixes são estendidos horizontalmente com a pele para baixo. Quando as condições climáticas se tornam adversas, há que os recolher e voltar a estender várias vezes ao longo do período de seca. De tempos em tempos, no decurso do processo, os peixes são empilhados e pesados. Depois de alguns dias nesta posição, são outra vez espalhados.

A secagem natural compreende um período constante (evaporação da água que se encontra à superfície do peixe - deve ser o mais curta possível a fim de se evitar a contaminação e deterioração do peixe) e um período decrescente (a água do interior difunde-se para a superfície e a velocidade de secagem diminui à medida que o peixe seca).

Dentro da seca natural podemos distinguir a seca ao ar livre e a seca ao sol, contactando ambas com o ar atmosférico.

A seca livre faz-se nos climas frios e secos, nos países mais a norte (Kleveren e Legendre, 1965). As condições óptimas de secagem ao ar livre dependem, essencialmente, da temperatura e humidade do ar. A temperatura deve ser suficientemente elevada a fim de assegurar uma secagem rápida. O ar também não deve ser muito seco, para terminar a seca com uma humidade máxima de 25%. Na estação húmida mantém-se um muco na superfície, permitindo a multiplicação bacteriana. Os gadídeos, peixes magros que são, ficam bem processados com este tipo de seca. É muito usada na Islândia e Noruega.

À excepção dos países Africanos, a seca ao sol não é muito usada, uma vez que depende de uma fonte de energia instável e variável (Sainclavier, 1985).



A secagem artificial substituiu a seca natural, em muitos países, pelas suas vantagens económicas e por permitir a continuidade do processo, originando um produto final “standard” e de boa qualidade. Este processo não está dependente das condições climatéricas, utilizando racionalmente os conhecimentos científicos sobre a desidratação. Os peixes são suspensos ou colocados horizontalmente num ambiente controlado.

A circulação do ar é acelerada por uma ventilação adequada, actuando a temperatura e humidade reguláveis. Ao contrário da seca natural, o vapor de água contacta com uma atmosfera que nunca está saturada, podendo-se assim controlar a evaporação.

No caso de se pretender um produto final amarelo, por oposição à cura branca, os peixes salgados são demolhados algumas horas em água doce e só depois postos a secar. Este procedimento dá origem a um produto de cor amarelada na superfície muscular, de sabor mais forte, preferido no norte do país.



### III. DADOS

Tabela III.1: Teores de cloretos (%) e humidade (%) nas amostras estudadas de bacalhau salgado seco disponibilizadas ao consumidor nacional.

Amostra (bacalhau salgado seco)	Cloretos (%)	Humidade (%)
1	18,7	51,0
2	23,2	47,7
3	22,9	44,7
4	21,9	44,6
5	21,9	43,3
6	23,9	49,5
7	27,2	49,4
8	22,4	41,7
9	22,0	48,7
10	22,2	46,0
11	23,0	46,6
12	21,6	45,6
13	22,4	45,4
14	25,2	44,9
15	23,3	49,9
16	27,8	48,3
17	27,2	49,8
18	30,6	46,4
19	33,2	45,2
20	24,1	40,8
21	23,3	46,0
22	22,1	46,1
23	21,8	46,2
24	22,6	46,7
25	23,5	44,1
26	19,6	43,8
27	22,3	43,5
28	20,5	45,4
29	25,0	39,3
30	24,0	46,9
31	24,6	47,0

Tabela III.2: Composição química aproximada (%) e valor energético (kcal/100 g) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.

Tratamento	Amostra	Humidade (%)	Proteínas (%)	Cinza (%)	Gordura (%)	Valor energético (kcal/100 g)
Seco	1	46,0	29,0	23,65	0,28	118,4
	2	40,8	30,6	25,48	0,71	128,7
	3	46,0	28,8	23,91	0,48	119,5
	4	46,1	29,4	23,11	0,49	122,0
	5	46,2	29,8	22,84	0,60	124,7
	6	46,7	27,4	23,57	0,82	117,1
	7	44,1	27,7	26,39	1,04	120,0
	8	43,8	32,7	21,34	0,56	135,7
	9	43,5	29,1	24,06	0,63	122,0
	10	45,4	28,1	22,15	0,48	116,7
	11	39,3	33,5	25,80	0,63	139,8
	12	46,9	26,3	25,52	0,37	108,7
	13	47,0	25,6	26,63	0,31	105,3
Demolhado	1	74,0	23,4	1,52	0,68	99,9
	2	74,3	22,5	2,12	0,72	96,5
	3	76,5	20,4	1,51	0,69	87,9
	4	73,0	21,6	4,14	0,68	92,7
	5	76,3	21,4	2,02	0,78	92,5
	6	73,3	23,0	2,73	0,85	99,8
	7	74,6	22,0	2,18	1,23	99,0
	8	69,6	25,2	3,85	0,71	107,3
	9	70,4	24,4	4,37	0,60	103,1
	10	71,3	24,3	3,67	0,60	102,6
	11	72,6	24,0	2,62	0,80	103,0
	12	76,1	20,4	2,67	0,48	85,9
	13	77,3	19,0	3,12	0,43	79,8
Cozido	1	71,2	27,3	1,05	0,60	114,6
	2	67,1	29,0	2,02	0,94	124,5
	3	70,6	26,6	2,17	0,66	112,6
	4	65,9	28,6	4,61	0,74	121,1
	5	66,4	31,0	1,91	0,86	131,9
	6	69,9	26,0	2,66	1,30	115,8
	7	71,2	25,0	2,22	0,95	108,6
	8	66,3	28,5	4,37	0,65	119,7
	9	67,2	28,0	3,71	0,71	118,6
	10	65,6	25,5	4,08	0,60	107,5
	11	67,0	29,6	1,94	0,73	125,1
	12	70,2	25,9	2,94	0,57	108,6
	13	70,9	25,0	2,81	0,35	103,0

Tabela III.3: Teor de colesterol (mg/100 g) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.

Amostras	Seco (mg/100 g)	Demolhado (mg/100 g)	Cozido (mg/100 g)
2	35,2	29,2	47,6
9	31,5	27,0	33,6
10	26,0	29,8	27,8

Tabela III.4: Teor de cloretos (%) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.

Amostras	Seco (%)	Demolhado (%)	Cozido (%)
1	22,2	1,1	0,5
2	24,1	1,7	1,6
3	23,3	3,4	1,7
4	22,1	3,1	3,8
5	21,8	1,7	1,8
6	22,6	2,0	1,7
7	23,5	1,6	1,6
8	19,6	3,3	3,7
9	22,3	3,4	2,8
10	20,5	3,0	3,8
11	25,0	1,5	1,3
12	24,0	2,1	2,3
13	24,6	2,5	2,1

Tabela III.5: Teores de potássio, sódio, magnésio, zinco, ferro, cobre e manganês (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco demolido e cozido estudadas.

Preparação	Amostras	Potássio (mg/kg)	Sódio (mg/kg)	Magnésio (mg/kg)	Zinco (mg/kg)	Ferro (mg/kg)	Cobre (mg/kg)	Manganês (mg/kg)
Demolido	1	132,7	2741	186,8	14,9	2,0	0,2	0,4
	2	194,2	5827	138,6	12,2	2,3	-	0,2
	3	108,3	2228	66,9	8,9	3,1	0,3	0,1
	4	-	-	122,1	9,2	1,8	0,1	0,1
	5	177,7	4494	54,9	10,2	3,8	0,2	0,1
	6	243,6	6492	164,4	14,1	1,9	0,3	-
	7	156,1	4301	132,9	13,4	2,8	0,3	0,3
	8	-	6656	203,1	15,4	0,4	0,1	0,2
	9	373,3	8271	236,0	13,2	1,2	0,2	0,2
	10	432,8	8111	179,0	13,0	1,6	0,1	0,2
	11	195,7	4562	188,8	15,0	2,0	0,1	0,4
	12	187,7	6052	101,3	9,7	2,6	0,2	0,2
	13	184,4	6566	116,3	8,6	1,1	0,3	0,2
Cozido	1	84,9	1463	152,2	16,8	3,0	0,2	0,4
	2	238,9	6043	172,1	17,7	3,3	-	0,2
	3	157,2	4388	130,5	12,4	3,2	0,2	0,3
	4	-	-	149,2	10,5	1,6	0,1	0,1
	5	171,7	5570	86,4	13,7	2,3	0,2	0,1
	6	174,0	4095	162,4	17,1	2,4	0,3	-
	7	142,7	3866	118,3	13,8	2,0	0,2	0,3
	8	-	9028	207,7	12,4	1,8	0,3	0,3
	9	325,0	9106	202,5	10,7	2,5	0,2	0,2
	10	394,4	9243	179,2	12,6	1,8	0,2	0,2
	11	183,3	3444	226,6	17,2	2,9	0,3	0,5
	12	200,4	5621	110,3	10,4	2,7	0,2	0,2
	13	170,1	6929	104,5	9,5	1,4	0,2	0,2

Tabela III.6: Concentração de mercúrio (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.

Amostras	Seco (mg/kg)	Demolhado (mg/kg)	Cozido (mg/kg)
1	0,094	0,074	0,088
2	0,197	-	-
3	-	0,153	0,151
4	0,079	0,070	0,106
5	0,116	0,101	0,109
6	0,133	0,087	0,146
7	0,041	0,025	0,032
8	0,046	0,045	0,061
9	0,122	0,114	0,163
10	0,099	0,064	0,079
11	0,153	0,067	0,080

Tabela III.7: Concentração de cádmio (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco demolhado e cozido estudadas.

Amostras	Demolhado (mg/kg)	Cozido (mg/kg)
1	0,002	0,002
2	0,004	0,003
3	0,006	0,006
4	0,004	0,004
5	0,004	0,005
6	0,001	0,002
7	0,002	0,002
8	0,003	0,004
9	0,003	0,007
10	0,004	0,006
11	0,002	0,003
12	0,004	0,003
13	0,003	0,004
14	0,004	0,002

Tabela III.8: Concentração de chumbo (mg/kg) das amostras de bacalhau salgado seco demolhado e cozido estudadas.

Amostras	Demolhado (mg/kg)	Cozido (mg/kg)
<b>1</b>	0,060	0,019
<b>2</b>	0,077	0,023
<b>3</b>	0,025	0,023
<b>4</b>	0,077	0,047
<b>5</b>	0,041	0,053
<b>6</b>	0,043	0,046
<b>7</b>	0,048	0,048
<b>8</b>	0,031	0,018
<b>9</b>	0,038	0,037
<b>10</b>	0,028	0,027



Tabela III.9: Valores de  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ , **brancura** e **croma** das amostras de bacalhau salgado seco estudadas submetidas a vários tratamentos culinários.

Preparação	Amostras	$a^*$	$b^*$	$L^*$	Brancura	Croma
Seco	1	1,3	19,0	82,5	73,6	19,1
	2	0,9	14,4	79,9	75,2	14,4
	3	-0,1	17,5	85,6	77,1	17,5
	4	-1,1	19,6	93,6	78,9	19,6
	5	0,6	15,1	79,9	74,8	15,1
	6	-0,2	13,7	81,5	76,9	13,7
	7	-0,7	13,2	88,8	82,5	13,2
	8	-0,2	14,4	84,4	78,6	14,4
	9	0,0	13,1	83,6	79,0	13,1
	10	-0,3	13,5	87,2	81,2	13,5
	11	0,7	16,0	97,3	82,2	16,0
	12	2,0	16,2	91,4	80,2	16,3
Demolhado	1	-0,1	17,3	73,3	68,2	17,3
	2	1,6	21,3	77,4	68,8	21,3
	3	0,4	13,6	74,2	70,8	13,6
	4	0,1	17,0	73,0	68,1	17,0
	5	0,3	19,7	81,6	73,0	19,7
	6	-0,8	12,9	71,4	68,6	12,9
	7	-0,5	12,9	68,4	65,8	12,9
	8	-0,6	15,3	78,0	72,8	15,3
	9	0,3	16,7	78,6	71,7	16,7
	10	0,0	15,0	72,6	68,8	15,0
	11	0,1	13,6	68,4	65,6	13,6
	12	0,1	14,8	84,3	76,5	14,8
	13	-0,3	14,6	92,4	83,4	14,6
Cozido	1	1,1	15,1	71,5	67,7	15,1
	2	2,3	22,1	79,3	69,6	22,2
	3	0,6	11,8	82,7	79,0	11,8
	4	1,7	22,0	83,0	71,9	22,1
	5	1,3	22,0	88,2	74,7	22,0
	6	0,2	15,4	76,6	72,0	15,4
	7	-0,3	16,0	80,3	74,4	16,0
	8	-0,4	13,4	76,2	72,7	13,4
	9	1,0	15,2	75,1	70,8	15,2
	10	0,0	17,0	79,6	73,4	17,0
	11	0,7	14,6	72,3	68,6	14,6
	12	0,6	18,1	77,3	70,9	18,1
	13	0,5	15,7	77,8	72,7	15,7