

Valorização de Resíduos de Indústrias Conserveiras

VÍTOR HUGO RIBEIRO FONSECA CARMO

novembro de 2017

Valorização de Resíduos de Indústrias Conserveiras

Vítor Hugo Ribeiro da Fonseca Carmo

Novembro de 2017

Orientação:
Co-Orientação:

Doutora Margarida Ribeiro

Doutor Alfredo Crispim

Agradecimentos

Agradeço a todos os que ajudaram diretamente ou indiretamente, para a realização deste trabalho final de Mestrado de Engenharia Química.

Antes de mais, gostaria de agradecer à minha orientadora da dissertação, Professora Margarida Ribeiro, por ter aceitado o meu trabalho, pela ajuda, pelos conhecimentos demonstrados e partilhados, pelo seu apoio e disponibilidade.

Quero deixar um agradecimento ao Professor António Crispim, que me ajudou imenso ao longo deste período da dissertação, pela sua experiência, amizade, carinho, dedicação e conhecimentos fornecidos acreditando sempre em mim.

Um agradecimento à Professora Elisa Ramalho, por me ter ajudado a esclarecer algumas dúvidas que iam surgindo ao longo do trabalho.

Tenho que também agradecer à Engenheira Vânia Silva pela paciência que teve comigo neste tempo todo, pelo seu apoio, pela sua experiência e também pela partilha dos seus conhecimentos, ajudando-me sempre com algumas dicas e sugestões.

Quero também deixar aqui um agradecimento aos Engenheiros Marília Baptista, Magda Marques e Tomás Albergaria pela ajuda nos equipamentos utilizados e algumas sugestões e apoio que me deram, aos Engenheiros Aurora Silva e Bruno Pereira pela paciência, simpatia e disponibilidade que sempre demonstraram na fase de utilização do Rotavapor, Digestor e Destilador.

Um agradecimento aos meus colegas e amigos pela ajuda, força, incentivo e dedicação, nunca me deixando desistir.

Por fim, quero deixar um forte e especial agradecimento aos meus pais, pelos seus incentivos, apoios, sacrifícios ao longo da minha vida de estudante, e pelas palavras de carinho que sempre me deram.

Um Muito Obrigado a Todos!



Resumo

Uma pesquisa sobre a produção e comercialização de conservas de peixe em Portugal permitiu evidenciar que existem inúmeras quantidades de resíduos que resultam desta prática, de maneira que surgiu a ideia de desenvolver dois produtos a partir desta matéria-prima: farinha para consumo animal e gelatina.

Através da pesquisa efetuada, foi possível evidenciar a viabilidade da produção dos produtos pretendidos e conseguir definir métodos para a produção de cada um dos produtos mencionados.

Neste contexto, foram realizados ensaios de caracterização às várias frações de resíduos de peixe (peles, espinhas, filetes e mistura de todos os resíduos) provenientes da indústria conserveira.

Para produção de farinha utilizou-se a fração classificada por mistura de todos os resíduos como matéria-prima. Os resultados desta caracterização foram 59,2% de humidade, 13,5% de cinzas, 10,8% de teor de azoto, 67,6% de teor de proteínas e 39,5% de teor de carbono orgânico total. Para produção de gelatina utilizou-se a fração classificada por peles obtendo-se 54,7% de humidade, 8,3% de cinzas, 10,4% de teor de azoto, 65,5% de teor de proteínas.

De seguida realizaram-se os ensaios experimentais com o objetivo de produzir farinha. Os ensaios definiram que o processo produtivo passa pelas etapas de trituração, cozedura, prensagem, secagem e moagem. As análises físico-químicas ao produto final para o 3º ensaio reforçam que o processo produtivo definido é adequado para este tipo de valorização de mistura de resíduos de atum. Os resultados apresentam os seguintes valores 2,3% de humidade, 16,6% de cinzas, teor de azoto 11,8%, teor de proteínas 73,4% e teor de carbono orgânico total de 81,5%.

Foram ainda realizados ensaios para extração de gelatina. Os produtos obtidos nestes ensaios não apresentavam aspeto visual semelhante à gelatina. Este resultado foi atribuído à falta de qualidade da matéria-prima utilizada. Verificou-se que a fração de resíduos recebida com a designação de peles, continha mais escamas do que peles e por isso não foi possível obter gelatina. Face aos resultados concluiu-se que os ensaios realizados com o objetivo de obter gelatina, no presente trabalho, não foram bem-sucedidos sendo por isso necessário repetir este processo com novas amostras de resíduos de pele de atum, para se poder tirar alguma conclusão.

Outro objetivo desta dissertação foi o dimensionamento de uma unidade industrial de produção de farinha, através de mistura de resíduos de atum proveniente da indústria conserveira. O processo de produção adotado foi baseado no conhecimento adquirido nos ensaios experimentais, selecionando-se as seguintes operações unitárias: trituração, cozedura, prensagem, secagem e moagem. Para cada uma destas etapas procedeu-se aos balanços necessários ao dimensionamento do processo e à seleção dos principais equipamentos para a produção de cerca de 3422 kg/dia de farinha.

Palavras-chave: mistura de resíduos de atum, Hidrólise Alcalina, Hidrólise Ácida, Gelatina, Farinha

Abstract

A research on the production and marketing of canned fish in Portugal has shown that there are numerous amounts of waste that result from this practice, so the idea of developing two products from this raw material: flour for animal consumption and gelatin appeared.

Through the research, it was possible to demonstrate the viability of the production of the desired products and to be able to define methods for the production of each of the mentioned products.

In this context, characterization tests were carried out on the various fractions of fish residues (skins, pimples, fillets and mixtures of all residues) from the canning industry.

For the production of flour, the fraction classified by mixing all the residues as feedstock was used. The results of this characterization were 59.2% moisture, 13.5% ashes, 10.8% nitrogen content, 67.6% protein content and 39.5% total organic carbon content. For the production of gelatin, the fraction classified by skins was obtained obtaining 54.7% of humidity, 8.3% of ashes, 10.4% of nitrogen content, 65.5% of protein content.

Experimental tests were then carried out in order to produce flour. The tests defined that the production process goes through the steps of grinding, baking, pressing drying and milling. The physical-chemical analysis of the final product for the 3rd test reinforces that the defined production process is suitable for the valorization of this type of tuna waste mix. The results showed the following values: 2.3% moisture, 16.6% ashes, 11.8% nitrogen content, 73.4% protein content and 81.5% total organic carbon content.

Tests were also carried out to extract gelatin. The products obtained in these tests had no gelatin-like visual appearance. This result was attributed to the lack of quality of the raw material used. It was found that the fraction of waste received by the designation of skins, contained more scales than skins and therefore it was not possible to obtain gelatin. In view of the results, it was concluded that the tests carried out with the objective of obtaining gelatin in the present work were not successful, and it is therefore necessary to repeat this process with new samples of tuna skin residues in order to draw some conclusions.

Another objective of this dissertation was the design of an industrial flour production unit, through mixing residues of tuna from the canning industry. The production process adopted was based on the knowledge acquired in the experimental tests, selecting the following unit operations: grinding, baking, pressing, drying and grinding. For each of these stages, the necessary balance sheets were designed for the process design and selection of the main equipment for the production of about 3422 kg / day of flour.

Keywords: Tuna Mixture Residues, Alkaline Hydrolysis, Acid Hydrolysis, Gelatin, Flour.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento e objetivos da dissertação	1
1.2.	Tema da dissertação	1
1.3.	Estrutura da dissertação	2
2.	Estado de Tecnologia	3
2.1.	Indústria Conserveira	3
2.2.	Resíduos provenientes das Indústrias Conserveiras	3
2.3.	Aspetos e Impactos Ambientais Indústrias Conserveiras	3
2.3.1.	Efluentes líquidos	3
2.3.2.	Efluentes gasosas	4
2.3.3.	Efluentes sólidos e Valorização dos resíduos de peixe	5
2.4.	Farinha de peixe	5
2.4.1.	Propriedades da farinha de peixe	8
2.4.2.	Processo da farinha de peixe	8
2.5.	Gelatina	9
2.5.1.	Estrutura química do colagénio e da gelatina	9
2.5.2.	Aplicações de gelatina.....	11
2.5.3.	Tipos de gelatina	11
2.5.4.	Processo da gelatina de peles de peixe	12
2.5.5.	Extração de gelatina.....	12
3.	Descrição Experimental.....	15
3.1.	Caraterização das amostras de resíduos de peixe	15
3.1.1.	Teor de Humidade.....	15
3.1.2.	Teor de Cinzas	15
3.1.3.	Teor de Gordura.....	16
3.1.4.	Teor de Azoto Total (Kjeldhal)	16
3.1.5.	Teor de Proteínas.....	16
3.1.6.	Teor de Carbono Orgânico	16
3.2.	Ensaio de valorização dos resíduos	17
3.2.1.	Produção de Farinha	17
3.2.1.1.	Descrição do primeiro ensaio de produção de farinha	17
3.2.1.2.	Descrição do segundo ensaio de produção de farinha	18
3.2.1.3.	Descrição do terceiro ensaio de produção de farinha	18
3.2.2.	Produção de Gelatina	18
3.2.2.1.	Primeiro ensaio de produção de gelatina.....	19
3.2.2.2.	Segundo ensaio de produção de gelatina.....	21

3.3.	Caraterização dos produtos obtidos nos ensaios de valorização	22
3.3.1.	Caraterização da farinha Obtida.....	22
3.3.2.	Caraterização da gelatina Obtida	22
4.	Resultado e Discussão.....	23
4.1.	Caraterização das amostras de resíduos de peixe.....	23
4.2.	Caraterização das etapas da produção de farinha	25
4.3.	Caraterização da gelatina	27
5.	Dimensionamento de uma unidade industrial para produção de farinha.....	29
5.1.	Descrição do Processo	29
5.1.1.	Trituração.....	30
5.1.2.	Cozedura	30
5.1.3.	Prensagem.....	31
5.1.4.	Secagem.....	31
5.1.5.	Moagem.....	32
5.2.	Diagrama do Processo e Layout da Unidade	32
5.3.	Utilidades	35
5.3.1.	Água.....	35
5.3.2.	Ar comprimido	35
5.3.3.	Vapor	35
5.3.4.	Eletricidade	35
6.	Conclusão e Sugestões para trabalhos Futuros	37
	Bibliografia	39
	Anexos	45
	Anexo A – Procedimentos Gerais.....	45
	A.1 Técnica de Amostragem	45
	A.2 Procedimentos utilizados	46
	A.2.1 Determinação do Teor de Humidade	46
	A.2.2 Determinação do Teor de Cinzas.....	47
	A.2.3 Determinação do Teor de Gordura	47
	A.2.4 Determinação do Teor de Azoto Total.....	49
	A.2.5 Determinação do Teor de Proteínas	52
	A.2.6 Determinação do Teor de carbono orgânico total(TOC).....	52
	Anexo B– Resultados Experimentais	55
	B.1 Caraterização das amostras estudadas	55
	B.2 Caraterização das etapas de produção de farinha.....	62
	B.3 Caraterização aos sólidos resultantes das etapas de gelatina	74
	Anexo C– Cálculos relativos ao Dimensionamento dos Equipamentos	77

C.1 Ficha técnica dos equipamentos de trituração	77
C.2 Etapa de cozedura.....	78
C.2.1 Cálculo do volume do reator	78
C.2.2 Ficha técnica do reator	78
C.2.3 Determinação das perdas de calor por convecção natural.....	78
C.2.4 Determinação do caudal de vapor	81
C.2.5 Seleção do agitador e cálculo da potência de agitação necessária.....	82
C.3 Etapa de prensagem	82
C.3.1 Balanço de massa à etapa de Prensagem.....	82
C.3.2 Ficha técnica da prensa de parafuso	83
C.4 Etapa de secagem.....	84
C.4.1 Determinação do caudal de ar seco.....	84
C.4.2 Cálculo do vapor necessário para pré- aquecimento do ar	86
C.4.3 Cálculo do volume do secador de tambor rotativo	87
C.5 Etapa de moagem- Ficha técnica de vários modelos de moínhos	88
C.6 Cálculo das Utilidades Necessárias	89
C.6.1 Cálculo da quantidade de biomassa necessária	89
C.6.2 Cálculo de eletricidade.....	89



Índice de figuras

Figura 2.1 – Cadeia de aminoácidos da proteína fibrosa do colagénio.....	10
Figura 2.2 – Conversão do colagénio em gelatina.....	10
Figura 3.1 – Etapas do processo de produção de farinha e de tratamento da fase líquida.....	18
Figura 3.2 – Primeiro ensaio de produção de gelatina.....	20
Figura 3.3 – Segundo ensaio de produção de gelatina.....	22
Figura 5.1 – Esquema simplificado do processo.....	29
Figura 5.2 – Diagrama Processual relativo para a produção de Farinha.....	33
Figura 5.3 – Layout da unidade de produção de Farinha.....	34

Anexo A

Figura A.1 – Técnica de corte e divisão em quarto aplicada às peles.....	45
Figura A.2 – Técnica de corte e divisão quarteamento aplicada a filetes.....	45
Figura A.3 – Conteúdo de cinzas da amostra.....	47
Figura A.4 – Instalação de extração.....	48
Figura A.5 – Destilação simples.....	49
Figura A.6 – Tubos de Digestão e digestor Kjeldhal.....	51
Figura A.7 – Destilador.....	51
Figura A.8 – Matraz 1- Antes da Titulação e Digestão; Matraz 2- Depois da Destilação; Matraz 3- Depois da Titulação.....	51
Figura A.9 – Analisador CT(preto) e IC(vermelho).....	53

Anexo C

Figura C.1 – Diferentes tipos de trituradores.....	77
Figura C.2 – Tipo de reator seleccionado.....	78
Figura C.3 – Valores de $(g\beta\rho^2)/\mu^2$ e de Prandtl em função da temperatura.....	79
Figura C.4 – Correlações empíricas para cálculo de h em convecção natural para ar a 1 atm.....	80
Figura C.5 – Humidades à entrada e saída do secador.....	85
Figura C.6 – Ficha técnica dos vários modelos de moinhos de martelo.....	88



Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Principais características dos efluentes de uma fábrica de conservas de atum	4
Tabela 2.2 – Percentagem de aminoácidos essenciais na farinha de peixe, farinha de carne), farinha de subproduto de aves, farinha de sangue, farinha de soja). Percentagem de proteína bruta na refeição (entre parênteses)	7
Tabela 2.3 – Métodos de produção de gelatina extraída de alguns animais.....	13
Tabela 4.1 – Caracterizações das várias amostras e respetivos valores bibliográficos (* desconhece-se se estes valores estão expressos em base seca ou base húmida). 24	
Tabela 4.2 – Caracterizações dos produtos obtidos em cada etapa da produção de farinha (C.I – Caracterização Inicial; D.C – depois da cozedura; D.S – Depois da Secagem; F- Farinha)	26
Tabela 4.3 – Resultados dos diferentes parâmetros experimentais da gelatina, face á avaliação dos ensaios experimentais.....	27
Tabela 5.1 – Tabela resumo sobre a s das correntes do processo.....	33

Anexo B

Tabela B.1– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de espinhas de atum	55
Tabela B.2– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de Peles de atum.....	55
Tabela B.3– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de filetes de atum	55
Tabela B.4– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de mistura de atum	56
Tabela B.5– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de espinhas de atum	56
Tabela B.6– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de peles de atum	56
Tabela B.7– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de filetes de atum	57
Tabela B.8– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de mistura de atum	57
Tabela B.9– Resultados Experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de espinhas de atum	57
Tabela B.10– Resultados Experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de peles de atum	58
Tabela B.11– Resultados Experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de filetes de atum	58
Tabela B.12– Resultados Experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de mistura de atum	58
Tabela B.13– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes aos resíduos de espinhas de atum.....	59
Tabela B.14– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes aos resíduos de peles de atum.....	59
Tabela B.15– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes aos resíduos de filetes/de atum.....	60

Tabela B.16– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes aos resíduos de mistura de atum	60
Tabela B.17– Resultados Experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes aos resíduos de espinhas de atum	61
Tabela B.18– Resultados Experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes aos resíduos de filetes de atum	61
Tabela B.19– Resultados Experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes aos resíduos de mistura de atum.....	62
Tabela B.20– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (1º ensaio de produção de farinha)	62
Tabela B.21– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (1º ensaio de produção de farinha)	62
Tabela B.22– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (1º ensaio de produção de farinha).....	63
Tabela B.23– Resultados Experimentais do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (1º ensaio produção de farinha).....	63
Tabela B.24– Resultados Experimentais do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (1º ensaio produção de farinha).....	63
Tabela B.25– Resultados Experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (1º ensaio produção de farinha)	64
Tabela B.26– Resultados Experimentais do teor de humidade referentes á farinha (1º ensaio produção de farinha)	64
Tabela B.27– Resultados Experimentais do teor de cinzas referentes á farinha (1º ensaio produção de farinha)	64
Tabela B.28– Resultados Experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes á farinha (1º ensaio produção de farinha)	65
Tabela B.29– Resultados Experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes à farinha (1º ensaio produção de farinha)	65
Tabela B.30– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha	65
Tabela B.31– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha	66
Tabela B.32– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha	66
Tabela B.33– Resultados Experimentais para a determinação do teor de gordura referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha	77
Tabela B.34– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após a etapa de cozedura (2º ensaio de produção de farinha).....	67
Tabela B.35– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após a etapa de cozedura (2º ensaio de produção de farinha).....	67
Tabela B.36– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após a etapa de cozedura (2º ensaio de produção de farinha).....	68
Tabela B.37– Resultados Experimentais do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (2º ensaio produção de farinha).....	68

Tabela B.38– Resultados Experimentais do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (2º ensaio produção de farinha).....	68
Tabela B.39– Resultados Experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (2º ensaio produção de farinha)	69
Tabela B.40– Resultados Experimentais do teor de humidade referentes á farinha (2º ensaio produção de farinha)	69
Tabela B.41– Resultados Experimentais do teor de cinzas referentes á farinha (2º ensaio produção de farinha).....	69
Tabela B.42– Resultados Experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes á farinha (2º ensaio produção de farinha)	70
Tabela B.43– Resultados Experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes à farinha (2º ensaio produção de farinha)	70
Tabela B.44– Resultados Experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (3º ensaio de produção de farinha)	70
Tabela B.45– Resultados Experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (1º ensaio de produção de farinha)	71
Tabela B.46– Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (3º ensaio de produção de farinha).....	71
Tabela B.47– Resultados Experimentais do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (3º ensaio produção de farinha).....	71
Tabela B.48– Resultados Experimentais do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (3º ensaio produção de farinha).....	72
Tabela B.49– Resultados Experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (3º ensaio produção de farinha)	72
Tabela B.50– Resultados Experimentais do teor de humidade referentes à farinha (3º ensaio produção de farinha)	72
Tabela B.51– Resultados Experimentais do teor de cinzas referentes à farinha (3º ensaio produção de farinha).....	73
Tabela B.52– Resultados Experimentais do teor de azoto referentes á farinha (3º ensaio produção de farinha)	73
Tabela B.53– Resultados Experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes à farinha (3º ensaio produção de farinha)	73
Tabela B.54– Teor de Humidade aos cristais do primeiro método de extração da gelatina.....	74
Tabela B.55– Teor de Cinzas aos cristais do primeiro método de extração da gelatina	74
Tabela B.56– Teor de Azoto e de proteínas aos cristais do primeiro método de extração da gelatina	75
Tabela B.57– Teor de Humidade do sólido final resultante do segundo método de extração da gelatina	75
Tabela B.58– Teor de Cinzas do sólido final resultante do segundo método de extração da gelatina	76

Anexo C

Tabela C.1– Valores usados no balanço de energia do reator de cozedura	91
Tabela C.2– Caudais das correntes envolvidas na etapa de prensagem	93
Tabela C.3– Caraterísticas técnicas da prensa de parafuso selecionada.....	93
Tabela C.4– Caudais de água, sólido seco e solido total antes e apos o secador..	96
Tabela C.5– Caudais de água e de ar seco na etapa de secagem.....	96

Lista de Abreviaturas

- A- Área lateral do Reator (m^2)
- cp- Capacidade calorífica ($kJ/kg K$)
- Dc – Diâmetro do cilindro (m)
- D_S - Diâmetro do secador (m)
- d_p - Diâmetro das partículas [microns]
- g – Aceleração da gravidade (m/s)
- G – Caudal de gás (ar) em (m^3/min)
- Gr - Número de Grashof
- h – Humidade mássica
- H_{ar} – Entalpia do ar húmido (Kj/kg ar seco)
- hp- Coeficiente pelicular de transferência de calor($W/m^2.K$)
- Lc – Comprimento do cilindro (m)
- L_S - Comprimento do secador (m);
- $m_{amostraseca}$ - Massa em (g) da amostra seca de resíduos de peixe
- $m_{amostra húmida}$ - Massa em (g) da amostra húmida de resíduos de peixe
- $m_{óleo}$ - Massa de óleo (g)
- MM_N - Massa molar do azoto (g/mol)
- \dot{m}_{ar} – Caudal mássico de ar (ton/dia)
- \dot{m}_s - Caudal mássico de material sólido alimentado (kg/min)
- \dot{m}_{vapor} – Caudal mássico de vapor (ton/dia)
- N- Normalidade do ácido clorídrico (M)
- Np- Número de Potência
- N_r - Velocidade de rotação [rpm]
- N_{Re} - Número de Reynolds
- P- Potência [kW]
- Pr- Prandlt
- Qp –Calor perdido por convecção natural (kW)
- Qt- Calor total (kW)
- Q –Calor (kW)
- Ts- Temperatura da superfície ($^{\circ}C$)

Tar- Temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$)

V_f - Volume de HCl consumido na titulação da amostra (ml)

V_i - Volume de HCl consumido na titulação do branco (ml)

v_s - Caudal de volumétrico de sólidos a secar (m^3/min)

λ_s - Calor latente de vaporização (kJ/kg)

ρ - Massa volúmica (kg/m^3)

α - Inclinação do secador [rad].

β - Coeficiente de expansão térmica

μ - Viscosidade do fluido (Pa.s)

μ_s - Viscosidade do sólido (Pa.s)

\bar{t} - Tempo média de residência (min)

Lista de Siglas

BOD5 – Carência bioquímica de Oxigénio

CFC's – Clorofluorcarbonetos

CI – Carbono Inorgânico

COD – Carência química de Oxigénio

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

1. Introdução

Neste capítulo será abordado tudo o que esteja relacionado com o enquadramento da dissertação, quais os principais objetivos e o tema.

1.1. Enquadramento e objetivos da dissertação

A realização deste trabalho surgiu no âmbito da unidade curricular de Dissertação, incluída no plano de estudos do Mestrado de Engenharia Química, do Instituto Superior de Engenharia do Porto. Este trabalho teve como principal objetivo a valorização de resíduos de atum. Pretende-se produzir gelatina e farinha de peixe usando como matéria-prima os resíduos resultantes do processamento de atum. As etapas principais desta dissertação foram:

- 1) Separação e classificação dos resíduos de peixe, em espinhas, peles, filetes e mistura de resíduos;
- 2) Caracterização das várias classes de resíduos;
- 3) Ensaio de valorização dos resíduos;
- 4) Caracterização dos produtos obtidos, (farinha e gelatina);
- 5) Dimensionamento de uma unidade industrial para produção de farinha.

1.2. Tema da dissertação

O tema desta dissertação, surgiu com base no desenvolvimento sustentável, temática esta que tem demonstrado uma preocupação constante por parte da humanidade. O consumo exacerbado dos recursos deve ser controlado e minimizado para que a qualidade do ambiente e o bem-estar do Homem, na atualidade, não comprometa as necessidades das gerações futuras (PAC, 2016).

Uma área integrante do desenvolvimento sustentável é a gestão de resíduos, quer sejam resíduos urbanos ou setoriais. Dentro dos resíduos setoriais tem-se os resíduos industriais, um dos setores mais problemáticos devido à grande produção dos mesmos. A poluição causada pelos resíduos necessita de ser solucionada, preferencialmente por parte das empresas que os produzem, de uma forma ambientalista inibindo, portanto, a prática de ações incorretas (como incineração a céu aberto, descarga ilegal, injeção no solo ou no mar, entre outras). A gestão de resíduos, realizada pelas próprias empresas ou por entidades destinadas para esse efeito, revela-se assim uma prática fundamental, pois engloba todas as atividades inerentes à recolha, transporte, tratamento, valorização ou eliminação dos mesmos contribuindo para um desenvolvimento sustentável (APA, 2016). A evolução crescente de conservas e conseqüente exportação da mesma gerou uma enorme quantidade de resíduos, resultando numa problemática por parte das indústrias conserveiras.

Com a temática do desenvolvimento sustentável, surgiu a necessidade de tratar esses resíduos de forma a não comprometer o meio ambiente. Assim, pensou-se em produzir farinha de peixe através da mistura de resíduos e gelatina através das peles de atum. Desta forma, a resolução das grandes quantidades de produção de resíduos de peixe sem prejudicar o ambiente é conseguida.

1.3. Estrutura da dissertação

Este documento mostra essencialmente o estudo do processo de produção de farinha de peixe e de gelatina. Relativamente à organização da dissertação, esta encontra-se dividida em Introdução, Estado de Tecnologia, Descrição Experimental, Resultados e Discussão, Dimensionamento de uma unidade industrial para a produção de farinha, Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.

No Capítulo 1, referente à Introdução, são abordados os seguintes subtópicos: enquadramento do tema apresentando, os principais objetivos e as principais etapas levadas a cabo para a concretização dos objetivos e como surgiu a ideia do mesmo.

No Capítulo 2, Estado de Tecnologia, focando três pontos fundamentais: as Indústrias conserveiras de peixe, os resíduos que daí resultam e as formas para conseguir valorizar esses resíduos.

No Capítulo 3, Descrição experimental onde é referido todo o trabalho experimental realizado na separação e caracterização dos resíduos usados como matéria-prima; os ensaios de valorização desses mesmos resíduos (para produção de farinha de peixe e de gelatina) e a caracterização dos produtos obtidos.

No Capítulo 4, Resultado e Discussão onde poderão ser encontrados todos os resultados experimentais obtidos, ou seja, os resultados das caracterizações da matéria-prima, dos produtos finais obtidos (farinha peixe e gelatina) e também dos produtos intermédios.

No Capítulo 5, Dimensionamento de uma unidade industrial para a produção de farinha, onde são referidos todos os cálculos necessários a esse dimensionamento e a seleção dos equipamentos produtivos principais.

Por último no Capítulo 6, Conclusão onde são referidas as conclusões essenciais deste trabalho e onde se recomendam sugestões para trabalhos futuros.

2. Estado da Tecnologia

Neste capítulo será abordada a história das Indústrias Conserveiras, que tipo de resíduos resultam da mesma, quais os aspetos ambientais referentes a estes resíduos e também uma descrição de tipos de valorização possíveis para esses resíduos.

2.1. Indústria Conserveira

Ao longo da História, as principais preocupações da Humanidade passaram por encontrar métodos para conservação de alimentos. A origem das conservas de peixe em Portugal foi determinada pelo sítio geográfico, pelas potencialidades da extensa linha da sua costa e pela tradicional inclinação para as artes da pesca.

A utilização de sal nos processos de conservação de peixe e também na produção de preparados de pasta de pele era o mais apreciado, tanto em Portugal, como nos países do sul da Europa. Nos finais do século XVIII e ao longo do século XIX, novos métodos surgiram e houve grandes alterações na produção das conservas. Em 1795 Nicolas Apert em experiências, descobriu a esterilização, pela ação do calor, de produtos alimentares em recipientes de vidro fechados (José Gameiro,2016). Em 1810, Peter Durand utilizou estes recipientes para acondicionar alimentos. O início da forte revolução Industrial teve grande impacto no mundo de conservas em Portugal, através da utilização do sistema de vapor, implicando uma aceleração dos ritmos de fabrico e pela disponibilidade da tecnologia de fecho das latas por cravação.

A primeira unidade fabril de conservas em azeite nasce em 1865, em Vila Real de Santo António, e a de sardinha em azeite no ano de 1880 em Setúbal. A partir do século XX e ao longo da costa portuguesa, assiste-se à instalação de novas fábricas em diversos locais: Matosinhos, Espinho, Aveiro, Peniche e Sines. A sardinha, o atum, a cavala e o biqueirão foram os tipos de conserva mais utilizados (José Gameiro,2016).

2.2 Resíduos provenientes das Indústrias Conserveiras

Os resíduos criados pelas indústrias conserveiras podem apresentar diferentes formas, como resto de peles, espinhas, ou filete do próprio peixe. Estes restos surgem das várias etapas de produção como limpeza, corte ou até mesmo restos da etapa de enlatamento que não foi possível eliminar anteriormente (Méndez S. et al, 1990; lhobe, 1999; Long J. et al, 2001). De acordo com dados oficiais, estima-se que em Portugal exista uma elevada quantidade de resíduos de peixe que resultam dos processos de transformação de conservas. Os filetes, espinhas e peles podem representar cerca de 50 a 70% dos materiais restantes das indústrias conserveiras e que são descartados (Moreira H. et al, 2001).

2.3 Aspetos e Impactos ambientais das Indústrias Conserveiras

Os resíduos oriundos desta indústria causam um grande problema ambiental, pela variedade de produtos químicos, elevada concentração de poluentes nos resíduos sólidos, efluentes líquidos e efluentes gasosos.

2.3.1. Efluentes líquidos

No processo de produção de conservas de peixe os efluentes líquidos gerados surgem com grandes quantidades de matéria orgânica. Estes efluentes líquidos contêm óleos (que estão normalmente na forma de azeite normal e biológico, resultantes do

enlatamento do peixe), gorduras, sal, óleo animal e detritos sólidos de origem animal, que são provenientes da água da cozedura do atum, (Ihobe, 1999; Long J. et al, 2001).

Na Tabela 2.1 são apresentadas as características principais dos efluentes líquidos de uma fábrica de conservas de atum.

Tabela 2.1 - Principais características dos efluentes de uma fábrica de conservas de atum (adaptada de Regional Activity Centre for Cleaner Production (RAC/CP), 2001)

Parâmetro	Valor
COD (mg/l)	4 300
BOD5 (mg/l)	2 970
Condutividade (mS/cm)	20 500
pH	6,1
Sólidos Solúveis (mg/l)	480
Azoto de Kjeldhal (mg/l)	720
Amónia (mg/l)	140
Sulfatos (mg/l)	270
Fosfatos (mg/l)	210
Cloretos (mg/l)	6 900
Óleo (mg/l)	400

2.3.2 Emissões gasosas

As emissões das indústrias de conservas de peixe são geradas em várias etapas do processo de transformação do peixe. Estas emissões originam mau cheiro e, por vezes são sentidas nos arredores das mesmas. Na sua constituição as emissões gasosas contêm enxofre, óxido nitroso, metano, monóxido e dióxido de carbono, amónia e fugas de gás acidentais em circuitos de refrigeração. As emissões de CFC's, a ocorrerem, podem provocar uma destruição da camada de ozono. Podem ainda ocorrer emissões diretas devido à combustão em caldeiras ou indiretas causadas pelo uso de energia elétrica.

Os principais problemas ambientais causados por estas emissões gasosas são as quantidades de CO₂ que contribuem para o efeito de estufa e a presença de poluentes tóxicos que contribuem para outros problemas atmosféricos (RAC/CP, 2001).

2.3.3 Efluentes sólidos e valorização dos Resíduos de Peixe

As indústrias conserveiras apresentam um elevado volume de resíduos sólidos de peixe oriundos das várias etapas de processamento, que pode apresentar um enorme perigo para a humanidade se não forem devidamente eliminados. Em Portugal não existe nenhum tratamento especial para este tipo de resíduos. Entretanto têm sido estudadas várias formas para valorizar estes resíduos de peixe tornando-os inócuos para o ambiente.

Num caso muito prático as peles de peixe podem ser empregues para a produção de gelatina, extraíndo-se o colagénio das mesmas (Silva R et al., 2011; Yajima et al 2011). Os resíduos diversos de peixe podem ser utilizados para fertilizantes de sistemas agrícolas (López-Mosquera, M et al., 2011), ou também sofrerem uma hidrólise de forma a serem utilizados com alimentação alternativa de ração animal (Dieterich, F. et al, 2014). Na indústria dos curtumes utilizam-se também as peles de peixe que podem ser curtidas para realização de calçados e artefactos de pele (Maluf, M. L. F.; Hlilbig, C. C. 2010; Franco, M. L. R. S., 2011).

Como forma de exemplo pode-se aqui relatar o projeto “Valor peixe” promovido, em 2013, pela indústria conserveira “A Poveira” em conjunto com a Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica do Porto e Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, que consistiu em valorizar os subprodutos e águas residuais da indústria de conservas de peixe, utilizando as escamas e espinhas das sardinhas para implantes ósseos e próteses dentárias (Barbosa F., 2013).

Existem para além dos métodos referidos anteriormente outros mais comuns como é o caso da obtenção de farinha de peixe, para a alimentação animal.

2.4 Farinha de Peixe

A Farinha de peixe, segundo o decreto-lei nº 1255 de 25 de junho de 1962, pode ser definida como um subproduto proveniente da cocção de peixe ou de resíduos de peixe, convenientemente prensados, dessecados e triturados com a utilização de vapor. A farinha de peixe é geralmente composta por cerca de 70% de proteína, 9% de lípidos e 8% de humidade (Blanco et al., 2007) sendo com isto uma excelente fonte de proteína essenciais para dietas de animais.

A farinha de peixe pode também ser utilizada em alimentos para aves, suínos, ruminantes e peixe. Em 2002, as refeições de farinha de peixe foram utilizadas principalmente para aquicultura (34%), suínos (29%) e aves de capoeira (27%). Comparativamente em 2010 (Barlow S, 2003) obteve-se uma maior utilização na aquicultura (48%) e diminuição da sua utilização na alimentação de suínos ($\geq 22\%$) e de aves de capoeira ($\geq 15\%$) (FAO, 1971).

A qualidade nutricional e a digestibilidade da farinha de peixe são afetadas pela qualidade e composição das matérias-primas, pelas etapas de processamento e outros fatores que possam estar associados.

A farinha de peixe é produzida através dos subprodutos do processamento do peixe, que incluem cabeças, vísceras, espinhas e peles. As matérias-primas, como se percebe, variam de acordo com os subprodutos produzidos durante o processamento das conservas de peixe. No processo de obtenção da farinha de peixe separa-se o óleo, a água e os componentes sólidos de peixe.

- **Benefícios da farinha de peixe incluídas nas dietas de peixe**

A farinha de peixe é normalmente produzida a partir de peixes pequenos e oleosos que são adequados para o consumo humano. Pode também ser produzida através de subprodutos de indústrias de processamento de mariscos.

A inclusão da farinha de peixe nas dietas para animais aumenta a eficiência alimentar e o crescimento dos animais através da absorção de nutrientes na digestão. A composição equilibrada de aminoácidos presente na farinha de peixe complementa e melhora juntamente com outras proteínas animais e vegetais, a dieta para promover o rápido crescimento e reduzir os custos de alimentação. As farinhas de peixe têm no seu conteúdo uma quantidade equilibrada de aminoácidos essenciais, fosfolípidos e ácidos gordos (ácido docosahexanóico ou ácido eicosapentanóico). Os nutrientes ajudam na resistência à doença e ajudam a melhorar o sistema imunológico tornando-o mais funcional e saudável. A incorporação da farinha em alimentos para animais, torna-os mais saudáveis (Miles R D e Chapman F A, 2006).

- **Qualidade da proteína na farinha de peixe**

As farinhas de peixe contêm cerca de 60 a 72% de proteína bruta em peso. A nível nutricional é um suplemento de proteína animal preferido nas dietas para peixes e camarões (Miles R D e Chapman F A, 2006)

As dietas para peixes indicam um conteúdo em proteína total de cerca de 32 a 45%, em peso. Para camarão indicam cerca de 25 a 42% de proteína total (Miles R D e Chapman F A, 2006). As percentagens de inclusão de taxa de farinha de peixe em dietas para carpas e tilápias apontam para valores de 5 a 7% e até 40 a 55% para o caso de trutas, de salmões e de outros peixes marinhos. Em dietas de gado é normalmente aceite um valor de 5% de inclusão de farinha de peixe, ou por vezes menos, em relação à matéria seca.

Como já referido as dietas equilibradas devem conter alguma proteína, estas são compostas por aminoácidos que se libertam para a absorção no sangue após a digestão. Os animais têm alguns requisitos alimentares em aminoácidos específicos. Os aminoácidos essenciais e que estão contidos nas dietas de farinha peixe são: Arginina, Histidina, Isoleucina, Leucina, Lisina, Metionina, Fenilalanina, Treonina, Triptofano e Valina. Uma proteína que não tenha a quantidade adequada de um aminoácido essencial será considerada uma proteína prejudicial/ desequilibrada e terá um valor nutricional diminuto.

As farinhas de soja e outras leguminosas são amplamente utilizadas nas dietas da maioria dos animais de criação, como porcos e galinhas, são uma boa fonte de lisina e triptofano, mas são limitantes nos aminoácidos contendo enxofre, metionina e cistina (Miles R D e Chapman F A, 2006).

Na tabela 2.2 encontram-se as quantidades, em percentagem, de aminoácidos que deve ter cada tipo de farinha de acordo com a sua origem (peixe, carne, aves, sangue e soja) assim como a proporção total de proteína bruta existente em cada tipo de farinha. Este valor apresenta-se entre parêntesis na linha do cabeçalho (National Research Council, 1993).

Tabela 2.2- Percentagem de aminoácidos essenciais na farinha de peixe, farinha de carne), farinha de subproduto de aves, farinha de sangue, farinha de soja). Percentagem de proteína bruta na refeição (entre parênteses). Fonte (National Research Council ,1993)

Aminoácidos Essenciais	Farinha de Peixe (64,5%)	Farinha de Carne (55,6%)	Farinha de subproduto de aves (59,7%)	Farinha de Sangue (89,2%)	Farinha de soja (50,0%)
Arginina	3,82	3,60	4,06	3,75	3,67
Histidina	1,45	0,89	1,09	5,14	1,22
Isoleucina	2,66	1,64	2,30	0,97	2,14
Leucina	4,48	2,85	4,11	10,82	3,63
Lisina	4,72	2,93	3,06	7,45	3,08
Metionina e Cistina	2,31	1,25	1,94	2,32	1,43
Fenilalanina e Triosina	4,35	2,99	3,97	8,47	4,20
Treonina	2,31	1,64	0,94	3,76	1,89
Triptofano	0,57	0,34	0,46	1,04	0,69
Valina	2,77	2,52	2,86	7,48	2,55

- **Valor energético da Farinha de peixe**

Os lípidos na farinha de peixe fornecem para além de um excelente perfil de ácidos gordos essenciais, um elevado teor de energia para as dietas. Estes são facilmente digeridos por todos os animais: peixes, camarão, aves, suínos e ruminantes como vacas, ovelhas e cabras. A farinha de peixe quando é de boa qualidade contém antioxidantes que reduzem a possibilidade de danos causados por substâncias tóxicas altamente reativas que são produzidas continuamente no nível molecular em células animais. Por exemplo, os lípidos, especialmente os ácidos gordos polinsaturados que são facilmente danificados tornam-se obsoletos quando expostos ao oxigénio, um processo conhecido como oxidação e que liberta calor (R.D. Miles e F.A. Chapman, 2006).

- **Valor Mineral e Vitamínico da Farinha de peixe**

O teor de cinzas da farinha de peixe de boa qualidade é de 17% a 25%. Maior quantidade de cinzas indica um teor mineral mais alto, especialmente cálcio, fósforo e magnésio. O cálcio e o fósforo são os constituintes que aparecem em maior percentagem nas cinzas obtidas na farinha de peixe.

O teor de vitaminas da farinha de peixe é muito variável e influenciado por diversos fatores como a origem, a composição do peixe e o método de processamento de farinha. O teor de vitaminas na farinha de peixe pode ser relativamente baixo essencialmente devido à sua remoção durante o processo de extração do óleo. A farinha de peixe é considerada uma fonte rica de vitaminas tais como a cobalamina (B12), a niacina, a colina e a riboflavina (R.D. Miles e F.A. Chapman, 2006).

2.4.1 Propriedades da farinha de Peixe

A maior parte da farinha de peixe produzida é usada em alimentos para animais. Em muitos sítios na Europa a farinha de peixe é usada na agricultura. Neste caso a farinha de peixe tem que ser bastante uniforme quanto ao tamanho das partículas. Além disso não pode conter restos de espinhas, olhos e outras matérias.

A cor da farinha de peixe é produzida principalmente com um verde acinzentado. Com o tempo e armazenamento a altas temperaturas, a farinha de peixe tende a ficar com uma cor castanha amarelada sem afetar a qualidade da mesma.

O cheiro da farinha de peixe pode ser muito forte, e com o decorrer do tempo torna-se incomodativo.

A qualidade comercial da farinha de peixe é geralmente indicada pela percentagem de proteína, gordura, cinzas e humidade. No total o somatório destes itens deve rondar os 100%, referenciando que as farinhas não contêm quantidades de outros compostos, tais como celulose, açúcares, etc (Borgstrom G, 1965).

2.4.2 Processo de farinha de Peixe

- **Cozedura**

Aquecer o material (resíduos da indústria conserveira de atum) faz libertar o óleo da gordura de peixe. Estudos antigos afirmavam que os melhores resultados seriam a uma temperatura superior 100 °C, considerando a pressão atmosférica. Entretanto, novas experiências mostraram que ao chegar à temperatura próxima dos 50 °C, as paredes das células de gordura quebram-se.

A produção do material já cozido depende da qualidade da matéria-prima e das condições de processo. (Ruiter, 1995) refere que a matéria-prima deve ser cozida entre 95 -100 °C durante 15 a 20 minutos. O processo deve ser controlado para se garantir uma boa cozedura levando a uma boa capacidade de prensagem da massa. Se a cozedura for excessiva pode trazer problemas para as etapas posteriores, como enorme quantidade de partículas em suspensão (Ruiter, 1995).

No entanto, se a etapa de cozedura for realizada a temperaturas altas e com tempo de cozedura elevado, o resultado da cozedura pode aparecer com aspeto de matéria queimada. Isto foi efetivamente observado durante a fase de produção de farinha em que se experimentou a cozedura a 85°C (desenvolvido no decorrer deste trabalho). Por esse motivo alguns ensaios experimentais de cozedura foram de imediato rejeitados e a temperatura escolhida para a etapa de cozedura foi de 65°C.

Este processo de cozedura esteriliza o peixe, coagula as proteínas, facilitando com isso a separação da gordura da matéria-seca.

- **Secagem**

Após a cozedura segue-se uma etapa de secagem. Nesta etapa o objetivo principal é remover a humidade do material. A humidade potenciaria o crescimento de microrganismos indesejáveis. Esta secagem é feita aquecendo o material a uma temperatura onde a taxa de água evaporada é considerada satisfatória. Quando a temperatura do produto é mantida abaixo dos 70°C durante este processo, o tempo de secagem e o calor não afetam a qualidade da proteína. A exposição a altas temperaturas, sendo por um período muito diminuto (cerca 1 a 10 minutos), terá pouco efeito sobre a qualidade da proteína (Ruiter, 1995).

- **Moagem**

Após secagem procede-se à moagem. Antes do processo de moagem é necessário peneirar a matéria para se remover qualquer partícula indesejável que ainda possa estar presente. O objetivo desta moagem é facilitar a incorporação uniforme da farinha nos restantes alimentos. Uma farinha que esteja bem moída é facilmente misturada em rações para alimentação. Nesta fase incorporam-se de imediato os antioxidantes na farinha para evitar a sua oxidação (Ruiter, 1995).

2.5 Gelatina

A indústria mundial de produção de colagénio e gelatina tem crescido nos últimos tempos, chegando-se a número de 326 mil de toneladas anuais. O colagénio é uma proteína fundamental e estrutural presente nas peles, espinhas e ossos de todos os animais. Este é importante principalmente para o processo produtivo da gelatina, pois é uma proteína funcional de alto valor apresentando grande capacidade para formar gel (Gómez–Guillén et al, 2005).

A gelatina é uma proteína clara e insípida com propriedades de transformação termo reversíveis. A utilização de gelatina proveniente de bovinos e suínos é limitada devido a preocupações de índole religiosa. Portanto, estudar a gelatina proveniente de outras origens é de interesse mundial (Salamiah Zakaria et al, 2015).

2.5.1 Estrutura química do colagénio e da gelatina

O colagénio é a proteína fibrosa mais abundante de origem animal, que compreende aproximadamente 30% da proteína animal total. A estrutura do colagénio apresenta três cadeias que adotam uma estrutura tridimensional (Johnston-Bank, 1990). A molécula de colagénio contém uma tripla hélice estabilizada por ligações de hidrogénio, bem como por ligações intramoleculares que são estabelecidas entre resíduos de lisina dos telopeptídeos. Uma volta no colagénio super hélice é composta por três resíduos de aminoácidos. A sequência de aminoácidos geral na cadeia é designada de Glicina, Prolina e Hidroxiprolina (Norizah S., 2011), cuja estrutura pode ser vista na figura 2.1.

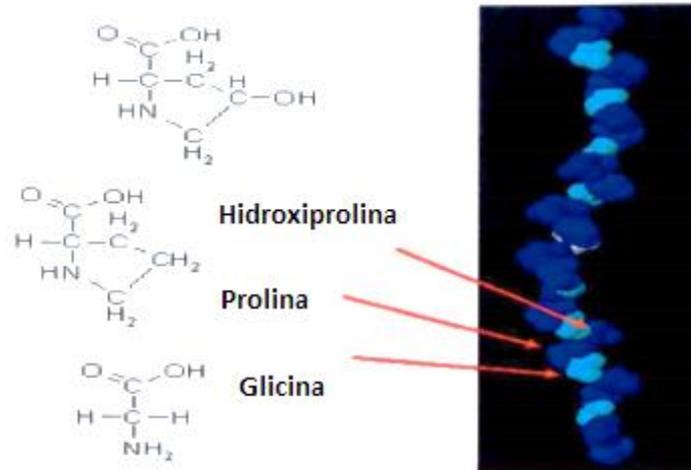


Figura 2.1- Cadeia de aminoácidos da proteína fibrosa do colagénio (Norizah, S., 2011).

- **Conversão do colagénio em gelatina**

Quando se faz a conversão de colagénio em gelatina existe uma quebra de ligações de hidrogénio que estabiliza a tripla hélice e transforma na configuração aleatória como se pode ver na Figura 2.2.

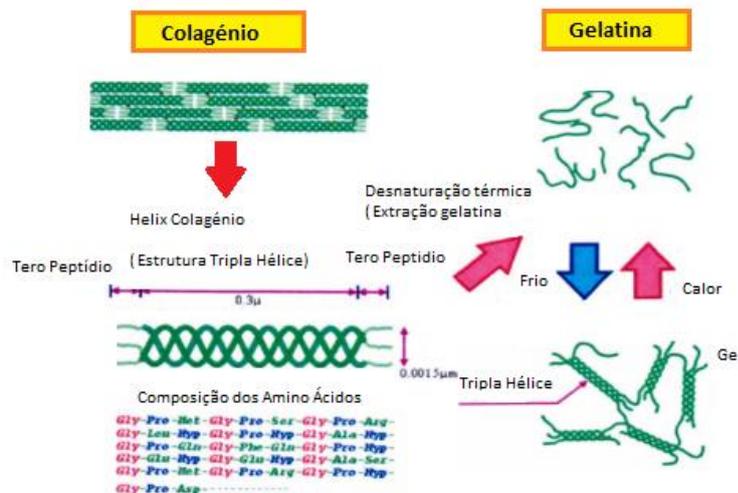


Figura 2.2- Conversão do colagénio em Gelatina (Hinterwaldner, R 1977, Ledward, D.A 1986, Veis ,A 1964)

O colagénio, como foi referido anteriormente é composto por uma estrutura de tripla hélice, formando fibras em forma de feixes, que compõe a matriz do tecido conjuntivo. Quando acontece uma hidrólise ácida ou alcalina, surge um processo de degradação suave e a estrutura fibrosa do colagénio é danificada irreversivelmente devido à quebra de ligações covalentes. As ligações cruzadas covalentes entre as ligações de hidrogénio que estabilizam a tripla hélice e mesmo as ligações peptídicas na estrutura primária são quebradas durante estes tratamentos (Hinterwaldner, R., 1977, Ledward, D.A., 1986, Veis, A., 1964). Quando surge o aquecimento suave, ocorre a desnaturação do colagénio solúvel devido à sua desintegração. Desta forma, ocorre uma destruição da

estrutura helicoidal tripla do colagénio para produzir uma ou mais moléculas de gelatina de cadeia aleatória que originam uma solução aquosa de alta viscosidade (Flory P and Weaver, E.S.,1960).

Por outro lado, o grau de conversão do colagénio na gelatina está inteiramente ligado com os processos de pré-tratamento e extração, que dependem da temperatura, tempo e pH.

2.5.2 Aplicações da gelatina

A gelatina é muito usada em diversas situações, as mais importantes são as aplicações nas áreas alimentar, farmacêutica, fotografia e alimentação animal.

Na indústria alimentar a gelatina apresenta propriedades tecnológicas e multifuncionais que oferece possibilidades ilimitadas a produtos alimentícios. A gelatina é praticamente indispensável na cozinha, por exemplo a formação de espuma, estabilização e a texturização são fundamentais na criação de sobremesas saborosas. A gelatina também é considerada como uma grande fonte proteica. Oferece muitos benefícios na preparação e produtos que contêm pouca gordura, açúcar e calorias. A gelatina por exemplo é adicionada ao queijo coalhado para melhorar a textura, reduzir calorias. Em produtos à base de carne, como é o caso de carne enlatada, a gelatina dá consistência, melhora o aroma e melhora as propriedades sensoriais (GME, 2016).

Na Indústria farmacêutica a gelatina é usada como principal matéria-prima para a produção de cápsulas duras e moles. Os fabricantes fazem uso das suas propriedades únicas de adesivo, de gelificante e de construção de filme. Os consumidores beneficiam de uma ingestão conveniente porque as cápsulas e comprimidos revestidos por gelatina serão mais fáceis de engolir. A gelatina também se torna importante por não conter nenhum potencial alérgico e é bem conseguido e como produto natural.

Na Indústria fotográfica a gelatina desempenha um papel fundamental, pois possui propriedades necessárias para produzir filmes fotográficos muito sensíveis, especialmente filmes de cor e filmes de raio X que requerem um grau elevado de sensibilidade. (GME, 2016).

A gelatina, peptídeos do colagénio e subprodutos gerados durante o seu processamento, tais como gorduras, proteínas e minerais, são fundamentais na preparação de alimentos para animais altamente nutritivos. Estes subprodutos são muito usados na indústria de ração animal porque as gorduras são fontes de energia essenciais.

2.5.3 Tipos de gelatina

Dependendo do método usado no pré-tratamento do colagénio(hidrólise ácida ou hidrólise alcalina podem ser produzidos dois tipos diferentes de gelatina (cada um com diferentes características). A gelatina do tipo A (ponto isoeléctrico a pH 6-9) é produzida a partir de colagénio tratado com ácido (hidrólise ácida) e a gelatina do tipo B (ponto isoeléctrico aproximadamente pH 5) é produzido a partir de colagénio pelo um processo alcalino (hidrólise alcalina) (Stainsby,G 1987). O tratamento ácido é mais adequado para os colágenos menos covalentemente reticulados encontrados nas peles de porco ou de peixe, enquanto o tratamento alcalino é adequado para os colágenos mais complexos encontrados em couros de bovino (Alias K e Rajeev V (2009)).

2.5.4 Propriedades da Gelatina de Peles de peixe

- **Valor *Bloom* ou Força Gel**

O aspeto mais importante da gelatina é a força gel ou valor *bloom*. A força gel depende da concentração da gelatina e da capacidade da gelatina na formação e estabilização das ligações de hidrogénio com moléculas de água para formar um gel tridimensional estável. A força gel da gelatina comercial varia entre 50-300 bloom (g), mas gelatinas com valores bloom de 250-260 (g) são as mais desejáveis (Holzer, D. (1996)). A força gel é determinada usando um gel a 6,67% (m/v). Este gel é preparado por dissolução da gelatina seca em água destilada a 60°C e posterior arrefecimento da solução a 7°C durante 16-18h. Com uma máquina de teste equipada com uma célula de carga e velocidade de cruzamento, e com um êmbolo cilíndrico de Teflon mede-se a força máxima quando o êmbolo penetrar 4mm no gel em estudo (Gómez-Guillén et al., 2002).

- **pH**

O pH da solução de gelatina reflete o tratamento químico utilizado durante a fase de extração (Alfaro AT et al (2012)). Valores de pH afetam a viscosidade da gelatina, estes podem ser variáveis consoante os processos de extração (Haug IJ, et al (2004)). A título de exemplo a gelatina extraída de peles de tilápia preta e vermelha citadas por Jamilah e Harvinder (2002) apresentam valores de pH na ordem dos 3,81 e 3,05, respetivamente

- **Cor e Turbidez**

A cor da gelatina comercial varia entre o pálido e o amarelo âmbar (Cole CGB, Roberts JJ, 1997). Fatores como as espécies de peixe usadas como matéria-prima e as condições de extração influenciam a cor final da gelatina (Jamilah B, Harvinder KG, 2002). A turbidez é também importante dependendo da aplicação que se queira dar à gelatina (Cole CGB, 2000). Normalmente a turbidez e a cor escura da gelatina são geralmente causadas por substâncias contaminantes e que não podem ser (ou são dificilmente) removidas durante o processo.

2.5.5 Extração da gelatina

Alguns autores têm estudado processos de extração e caracterização de gelatina através de vários tipos de animais. Na Tabela 2.3 pode-se ver alguns exemplos de extração de gelatina. Salienta-se o trabalho realizado por (Haddar et al, 2012), que extraiu a gelatina através de peles de atum com ajuda de pepsina e com isso ter melhores rendimentos de gelatina.

Em todos estes trabalhos o processo de extração da gelatina consiste em três etapas fundamentais: hidrólise alcalina, hidrólise ácida e extração da gelatina. A hidrólise alcalina é realizada normalmente com hidróxido de sódio que tem como função remover proteínas não colagénias que são solúveis nas soluções alcalinas (Dasong Liu et. al.. 2014). A hidrólise ácida com ácido acético tem normalmente a função de destruir a reticulação intermolecular no colagénio (S. F. See et. al., 2013). Por último a gelatina é extraída através de um aquecimento, que tem como objetivo a quebra das ligações não covalentes e desorganização da estrutura proteica, convertendo com isso o colagénio em gelatina (Alfaro, 2008; Karim e Bhat, 2009).

Este processo tem que obedecer ao Regulamento (CE) n.º 853/2004 que assegura as condições para a produção de gelatina comestível, ou seja todas as etapas desde a

matéria-prima até ao transporte do produto final devem assegurar as condições aí regulamentadas.

Tabela 2.3- Métodos de produção de gelatina a) Haddar et. al. (2012); b) S.M.Cho et al.(2005); c) K.Shyni et al.(2014); d) Panayotis D. Karayannakidis et al. (2015).

Matéria-prima	Hidrólise Alcalina			Hidrólise Ácida				Extração		Rendimento (%)
	Base	T (°C)	t	Ácido	Enzima de Pepsina (UA/g pepsina)	T (°C)	t(h)	T (°C)	t(h)	
Peles de atum com extrato de algas castanhas	NaOH 0,2 mol/L	22±1	2h	CH ₃ COOH 0,2 mol/L	0	4±1	24	50°C	18	3,55±0,33 a)
					5					9,25±0,55 a)
					10					15,17± 1,02 a)
					15					24,78± 1,34 a)
Atum amarelo (Thunnus albacares)	NaOH 1-3%	10	1-5 dias	HCL 6 mol/L	0	n.d	n.d	40-80°C	1-9	n.d b)
Peles de atum (<i>Katsuwonus pelamis</i>)	NaOH 0,2 mol/L	27	2h	CH ₃ COOH 0,2 mol/L	0	4±1	24	45°C	12	11,3 ± 0,03 c)
Atum amarelo (Thunnus albacares)	NaOH 0,2 mol/L	20±2	30 min	CH ₃ COOH 0,1 mol/L	0	t _{amb}	1	55±1°C	6	11,67 d)



3 Descrição experimental

Este capítulo descreve a metodologia utilizada para a concretização deste trabalho. Foram recebidos e acondicionados os resíduos obtidos nos processos de produção de conservas de atum. Esses resíduos foram devidamente separados e classificados por peles, filetes, espinhas e outros materiais que possam estar incluídos nestes resíduos. De seguida foi necessário fazer a caracterização desses materiais, pelo que, neste capítulo, são também referidos os parâmetros que se pretende estudar e quais os protocolos e normas a considerar. Após uma caracterização detalhada dos resíduos, seguiu-se a realização de ensaios de extração da gelatina, e de produção de farinha. Entretanto e após o término dos ensaios foram realizadas as respetivas caracterizações dos produtos obtidos de farinha e de gelatina relativos ao trabalho experimental.

3.1. Caracterização das amostras de resíduos de peixe

Os resíduos de peixe apresentam composições físicas e químicas e também propriedades que podem diferir consoante a sua variabilidade, como é o caso da sua qualidade e da forma como é tratado e produzido. Por isso é necessário conhecer a matéria-prima realizando a sua respetiva caracterização. Neste subcapítulo serão descritos resumidamente as técnicas, e os métodos referentes à caracterização da amostra de resíduos de peixe subdivididas em espinhas, filetes, peles e também uma caracterização da mistura global dos resíduos. Os parâmetros caracterizados foram a humidade, as cinzas, a gordura, o azoto, o carbono orgânico total e as proteínas. A descrição dos procedimentos referentes a cada parâmetro encontra-se descrita em detalhe no Anexo A.

Tratando-se de uma amostra de resíduos heterogénea foi necessário recorrer a técnicas de amostragem que de alguma forma garantisse a representatividade da amostra.

A técnica de amostragem utilizada foi a técnica do processo de *cone e divisão em quatro* que é aplicada quando se têm uma amostra heterogénea (anexo A.1). É um processo de mistura na qual a amostra é triturada, dividida em quatro partes iguais, na qual se descartam duas partes opostas. De seguida as duas restantes são misturadas para constituir uma nova amostra e repartidas novamente em quatro, são descartadas duas partes opostas. Este processo é repetido até ter o máximo de mistura homogénea possível.

3.1.1. Teor de Humidade

A determinação deste parâmetro é efetuada por secagem (de uma amostra previamente pesada com cerca de 5 gramas) na estufa, a 105 ± 5 °C, durante 1 hora. A amostra é depois arrefecida no exsiccador e pesada até peso constante. O processo de secagem é repetido e o fim deste processo termina quando o peso da amostra se encontrar num patamar de estabilização (anexo A.2.1) (Caetano et al., 2012).

3.1.2. Teor de Cinzas

A determinação deste critério é realizada consoante o procedimento que consta na norma Portuguesa *NP 2032 (2009)*, basicamente a amostra depois de seca e previamente pesada é inserida na mufla a 550 ± 5 °C, durante 3 horas e de seguida arrefecida no exsiccador e pesada até peso constante (anexo A.2.2).

3.1.3. Teor de Gordura

A determinação da gordura total é realizada num extrator sólido-líquido *Soxhlet* consoante o procedimento relativo à norma portuguesa NP 1972 (2009) e que se apresenta no anexo A.2.3. Basicamente a gordura presente na amostra húmida é extraída através de um solvente (hexano). Este é aquecido por refluxo. O vapor de solvente percorre o braço de destilação e flui na parte lateral do *Soxhlet*. O condensador acoplado ao extrator garante que qualquer vapor de solvente condense, e volta a cair. O *Soxhlet* volta a encher com o solvente quente. As gorduras existentes na amostra irão dissolver-se no solvente quente. Algum do composto desejado irá então dissolver no solvente quente. Quando a parte interior do *Soxhlet* estiver cheia, é automaticamente esvaziada pelo braço lateral. Este ciclo repete-se muitas vezes durante horas. Durante cada ciclo, uma porção das gorduras existentes na amostra dissolve-se no solvente. No final da extração o solvente é colocado num balão de aquecimento, e procede-se a uma destilação simples, com o objetivo de separar o solvente da gordura (Martijn Wiertz, 2010).

3.1.4. Teor de Azoto Total (Kjeldhal)

O método Kjeldhal permite determinar o conteúdo de azoto total e consequentemente de proteína bruta nas amostras biológicas. Neste método (ver anexo A.2.4) decompõe-se a matéria orgânica através da digestão a 420°C durante 3 horas com H₂SO₄ concentrado e o catalisador de sulfato de cobre que acelera a oxidação da matéria orgânica, formando-se sulfato de amónio. Depois adiciona-se um excesso de hidróxido de sódio, que converte o sulfato de amónio em amoníaco gasoso que é recolhido por destilação num recipiente contendo ácido bórico e o indicador. A solução contendo ácido bórico e o indicador que no início apresentava uma cor rósea adquire a uma cor azulada à medida que se vai formando o borato de amónio (NH₄H₂BO₃). De seguida o borato de amónio é titulado com uma solução padrão de ácido clorídrico (HCl) de título conhecido até a viragem do indicador. O cálculo é determinado pela diferença das moles de HCl consumidas, na titulação da amostra e na titulação do branco, (equivalentes as moles de azoto presentes na amostra) convertidas em massa de azoto sobre a massa de amostra usada.

3.1.5. Teor de Proteínas

Para determinar o teor de proteínas recorre-se aos resultados obtidos no teor de azoto e utiliza-se um fator de conversão que converte esse valor em teor de proteínas existente na amostra (anexo A.2.5). Este fator multiplicativo encontra-se na literatura e para este caso é de 6,25 (Hatalita et al., 2007).

3.1.6. Teor de Carbono Orgânico

Para a determinação do teor de carbono orgânico total (COT) é necessário quantificar dois parâmetros: O teor de carbono total (CT) que essencialmente consiste em colocar a amostra numa barquinha apropriada para amostras sólidas a uma temperatura de cerca de 900 °C. Com isto acontece a decomposição total dos inúmeros carbonatos contidos na amostra em dióxido de carbono, que depois é quantificado através do arraste pelo oxigénio. No carbono inorgânico (CI) o método é análogo ao CT, só que a diferença está, que em conjunto com a amostra é adicionado ácido fosfórico puro. O COT é de seguida calculado por diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

O procedimento estabelecido pelo manual do aparelho analisador de COT (Shimadzu, TOC-VCSN) está descrito no Anexo A.2.6.

3.2. Ensaio de valorização dos resíduos

Como referido foram escolhidos dois processos de valorização para estes resíduos. O primeiro refere-se à produção de farinha (para utilização em rações animais) partindo da mistura global dos resíduos obtidos na indústria conserveira. O segundo processo refere-se à extração de gelatina (para fins diversos) partindo apenas de resíduos classificados como peles.

3.2.1. Produção de Farinha

O processo de produção de farinha compreende as etapas de cozedura, filtração e secagem. Posteriormente, para se obter a aparência de uma farinha o produto resultante é moído.

De forma a se estabelecer um procedimento laboratorial que resulta no produto desejado realizaram-se alguns ensaios prévios.

3.2.1.1. Descrição do primeiro ensaio de produção de farinha

Foram pesadas 100 g da mistura de resíduos (amostra húmida) e medidos 100 ml de água dentro de um balão de fundo redondo. A cozedura desta mistura processou-se com um condensador montado na vertical sobre o balão de fundo redondo, durante 7 horas a uma temperatura de 65°C que permita a vaporização e condensação da fase líquida em refluxo. Ao fim desse período, a amostra encontrava-se embebida em água dentro do balão. De seguida realizou-se uma filtração com o intuito de separar a fase líquida dos resíduos sólidos.

A fase sólida resultante da cozedura foi seca em estufa a 105°C durante 2 horas. Após esse período a amostra foi moída com almofariz apresentando-se em formato de pasta. Depois de se moer a amostra, esta foi colocada novamente em estufa, a 65°C durante 1 dia. Por fim, para obtenção de farinha o sólido seco foi moído outra vez com almofariz resultando num pó com aparência de farinha. Os resíduos sólidos foram depois caracterizados quanto aos seguintes parâmetros: conteúdo de humidade (ou sólidos), cinzas, azoto Kjeldhal e teor de gordura.

A fase líquida resultante da filtração foi de seguida colocada numa ampola de decantação para tentar visualizar se havia duas fases diferentes. O resultado indicou que a fase líquida era constituída por apenas uma solução aquosa homogénea. Resolveu-se aplicar uma centrifugação à amostra líquida. A centrifugação foi realizada a 2500 rpm durante 20 minutos. O resultado mostrou que a fase líquida permaneceu inalterada e não foram separadas partículas sólidas. De seguida optou-se por retirar cerca de 15 ml da mistura líquida obtida e juntar com 15 ml de água com sal e colocar a solução resultante numa ampola de decantação, para conseguir perceber se a amostra continuava homogénea ou tentar que houvesse uma separação, mas sem sucesso novamente. Por fim e como última tentativa pesou-se cerca de 3±0,001 g da amostra líquida para dois gobelés. Os gobelés foram colocados na estufa durante 1 hora a 105 °C, de seguida arrefecidos no exsiccador 30 minutos e pesados até peso constante. Os resultados da matéria seca assim obtidos também confirmam que o filtrado obtido (amostra líquida) não apresenta um conteúdo de sólidos significativos. Este processo encontra-se resumido na Figura 3.1.

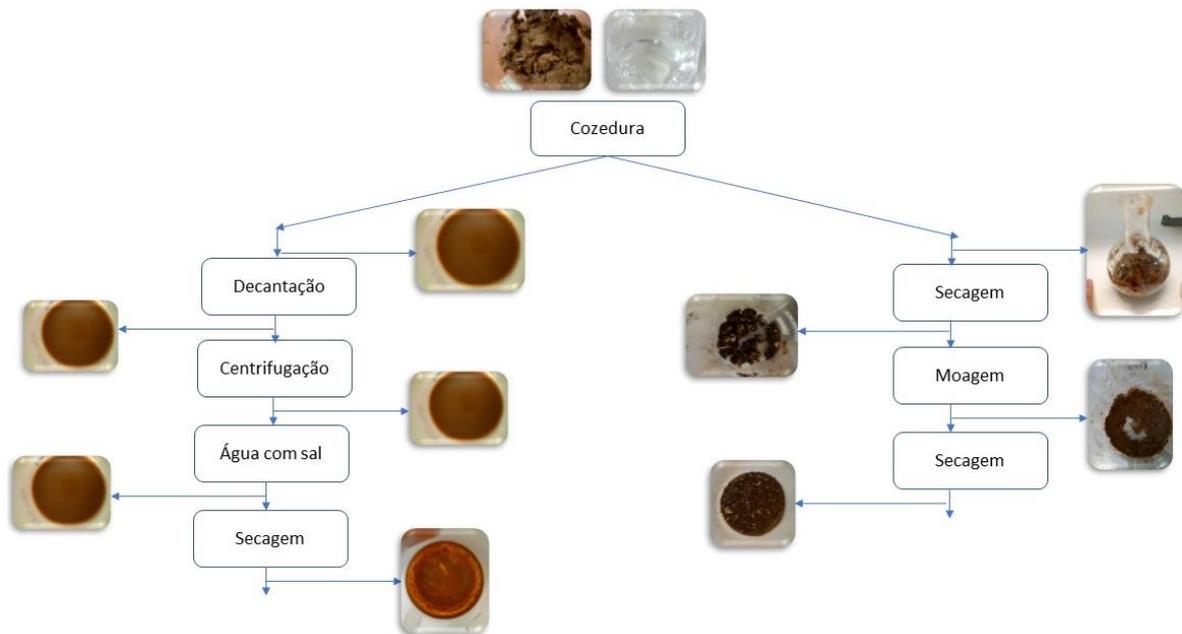


Figura 3.1 - Etapas do processo de produção de farinha e de tratamento da fase líquida

3.2.1.2. Descrição do segundo ensaio de produção de farinha

Uma vez que o processo de obtenção de farinha executado no primeiro ensaio mostrou resultados satisfatórios procedeu-se à elaboração de outro ensaio com a mesma proporção resíduo / água utilizada no processo de cozedura anterior. Neste caso o ensaio foi realizado com uma quantidade maior, ou seja, misturando-se 150 g de resíduo com 150 mL de água. Todo o processo foi de resto idêntico, ou seja, cozedura durante 7 horas a 65°C com refluxo da fase líquida, filtração e secagem do bolo de filtração, seguida do processo de moagem.

3.2.1.3. Descrição do terceiro ensaio de produção de farinha

Com o intuito de diminuir a quantidade de água consumida no processo de cozedura e consequentemente diminuir a quantidade de efluente líquido gerado no processo procedeu-se à realização de um novo ensaio diminuindo drasticamente a quantidade de água adicionada no processo de cozedura. Neste caso utilizou-se 150 g de resíduo e apenas 50 mL de água. O processo de cozedura foi visualmente análogo aos anteriores resultando numa mistura com aspeto uniforme. Esta mistura foi de seguida apenas seca, uma vez que apresentava um conteúdo de água que não justificava uma filtração. Após secagem a mistura foi moída e devidamente caracterizada quantos aos seguintes parâmetros: conteúdo de humidade (ou sólidos), cinzas, azoto Kjeldhal e carbono orgânico.

Os resultados destas caracterizações são apresentados no capítulo 4.

3.2.2. Produção de Gelatina

O processo de produção de gelatina engloba três etapas: hidrólise alcalina, hidrólise ácida e extração da gelatina como referido anteriormente.

De forma a se estabelecer um procedimento laboratorial que resulta no produto final (gelatina) realizaram-se alguns ensaios.

3.2.2.1. Primeiro ensaio de produção de gelatina

As peles de resíduos de atum foram trituradas. Foram lavadas com água a 38 °C durante 10 minutos em agitação contínua com objetivo de remover a gordura presente na amostra. A agitação foi realizada num agitador orbital (COMECTA, s.a) a 150 rpm. Após a lavagem, as peles foram colocadas numa solução de NaOH 0,2 mol/L, numa proporção (1:10), durante 2 horas em agitação contínua a 150 rpm, à temperatura de 26 °C no agitador orbital. Esta operação designa-se por hidrólise alcalina. Após 1 hora fez-se a renovação desta solução. Esta etapa tem como objetivo remover proteínas presentes nas peles.

Depois da hidrólise alcalina a solução aquosa de NaOH foi separada através de um filtro. A parte sólida resultante desta separação foi lavada várias vezes com água da torneira, até que a mesma apresentasse um pH próximo de 7.

Quando se considerou que o resíduo sólido estava neutralizado adicionou-se ácido acético a 0,2 mol/L com a proporção (1:10) e 0,7 mg de pepsina (1:60) de concentração de 2330 unidades/mg sólido. Esta mistura foi submetida a um processo de agitação contínua de 150 rpm, durante 24 horas mantendo-se a temperatura $4 \pm 1^\circ\text{C}$ no agitador orbital. Este processo é designado por hidrólise ácida.

Entretanto, neutralizou-se a mistura com uma solução de 10 mol/L NaOH até pH de aproximadamente 7. Após neutralização e de modo a finalizar a atividade da pepsina, a mistura foi colocada no agitador orbital a 150 rpm durante cerca de 1 hora a uma temperatura de $4 \pm 1^\circ\text{C}$.

De seguida procedeu-se à extração da gelatina usando o agitador orbital em agitação contínua, de 150 rpm, durante 18 horas, a $50 \pm 3^\circ\text{C}$. Este processo é designado como extração por tratamento térmico.

Depois deste período efetuou-se uma filtração com objetivo de remover partículas em suspensão. O filtrado (líquido) foi centrifugado numa centrífuga (Centurion 4000r, 3000 rpm, 1 hora, 4 °C), com objetivo de remover algum material insolúvel, o sólido foi descartado. A seguir foi realizada uma evaporação a vácuo (Rotavapor, Buchi) a 95 °C, com o objetivo de concentrar a gelatina, ou seja, ocorre a separação da água. De seguida, a solução em gelatina resultante foi transportada do balão para um gobelé e lavada com etanol para posteriormente ser filtrada. O filtrado resultante foi posto em estufa a 80°C para evaporar o etanol e ficar a parte sólida (cristais de gelatina). O esquema processual do primeiro método pode-se visualizar na Figura 3.2.

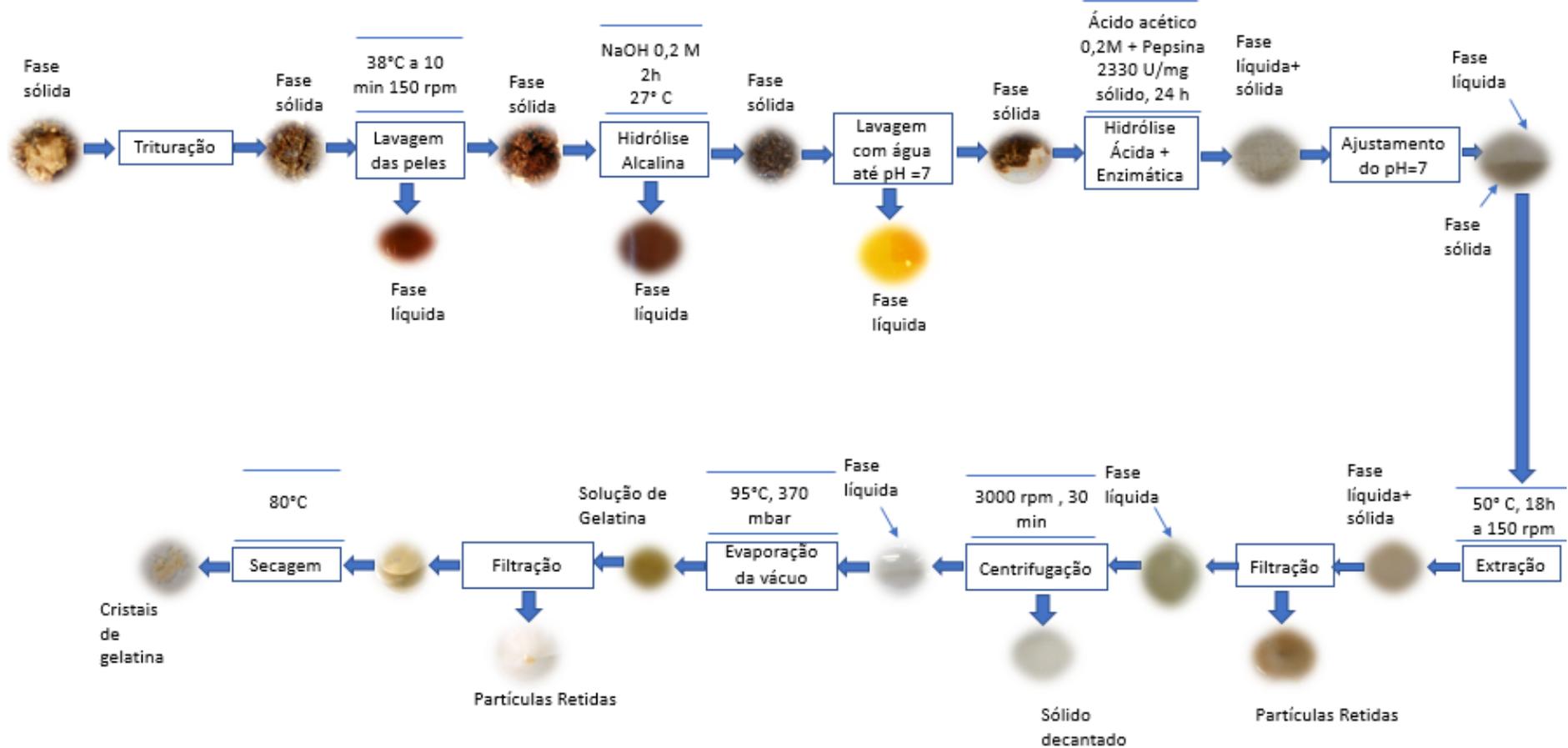


Figura 3.2- Primeiro ensaio de produção de gelatina

3.2.2.2. Segundo ensaio de produção de gelatina

Com base em experiências anteriores realizadas com outros tipos de matéria-prima para obtenção de gelatina resolveu-se simplificar este processo. Assim tentou-se a obtenção de gelatina apenas fazendo uma hidrólise alcalina recorrendo ao óxido de cálcio, a uma hidrólise ácida (sem adição de enzimas) usando ácido acético e seguindo-se uma extração pelo processo térmico. Da mesma forma entre as etapas descritas da hidrólise procedeu-se à neutralização dos resíduos sólidos obtidos

Como no método anterior, as peles de resíduos de atum foram trituradas. Foram pesadas cerca de 40 g um gobelé, juntou-se cerca de 4g de cal (Ca(OH)_2) e água até que a mistura fique coberta (250 mL de água adicionada), deixou-se repousar durante 2 dias à temperatura ambiente (hidrólise alcalina). No final deste período, retirou-se a maior parte do resíduo líquido para um frasco. A parte sólida foi lavada duas vezes com 250 mL de água da torneira, num processo em descontínuo.

Após lavagem, o sólido foi neutralizado ($\text{pH}=7$) com ácido acético a 10%, (com o objetivo de expandir a matriz do colagénio) em diversas etapas em descontínuo. Neste caso para se obter a neutralização foram realizadas 4 etapas. Em cada uma, o processo de contacto entre a solução de ácido acético e resíduos de pele foi de 30 minutos com agitação constante a 150 rpm, no agitador orbital. Depois de neutralizado, o sólido foi separado do ácido acético através de um filtro.

Para terminar, a extração térmica da gelatina foi realizada colocando o sólido resultante da etapa da neutralização com 40 mL de água no agitador orbital (COMECTA, s.a) a 150 rpm, durante 2 horas, a uma temperatura $60\pm 2^\circ\text{C}$. A fase sólida obtida foi usada para novas etapas (3 no total) com as mesmas condições.

Seguidamente o líquido sobrenadante recolhido das 3 primeiras etapas de extração foi misturado e foi centrifugado (Centurion 4000r) a 3000 rpm, durante 10 minutos e com uma temperatura de 20°C com objetivo de remover algum material insolúvel, e ter separação de duas fases. Ao líquido fez -se uma filtração com filtro Whatman nº1 (5-8 μm Bueco Germany) seguido de um processo de evaporação a vácuo (para concentrar a gelatina usando 95°C e 360 mbar) e finalmente a secagem para obtenção da gelatina em pó (este processo foi realizado durante 24 horas a 65°C).

Para garantir que na mistura sólida restante das 3 etapas de extração, atrás descritas, não continha mais gelatina procedeu-se a um novo tratamento para extração da gelatina usando hidróxido de sódio, com uma temperatura de 70°C durante 5 horas no agitador orbital a 50 rpm. Assim a mistura sólida foi misturada com uma solução de hidróxido de sódio. A quantidade de solução de hidróxido de sódio foi adicionada de forma a conter 4% de NaOH no total da massa de sólidos. Ao líquido sobrenadante deste processo realizou-se os mesmos tratamentos já descritos anteriormente (centrifugação, filtração e secagem). A figura 3.3 mostra o esquema deste processo.

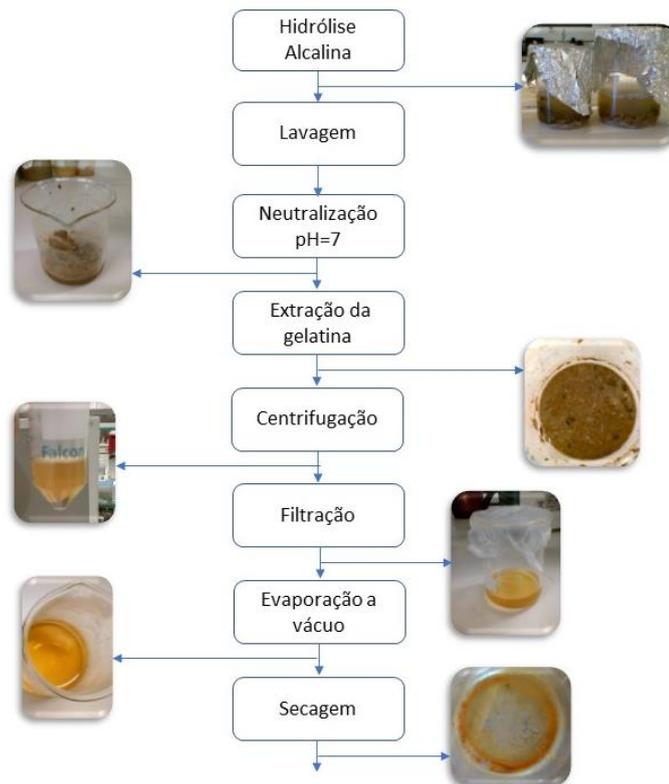


Figura 3.3- Segundo ensaio de produção de gelatina

3.3. Caracterização dos produtos obtidos nos ensaios de valorização

3.3.1. Caracterização da farinha Obtida

Foram caracterizados os três produtos designados por farinha, que foram produzidos nos ensaios de valorização com o objetivo de produzir farinha para as rações animais. Nesta caracterização avaliaram-se os seguintes parâmetros: teor de humidade, cinzas e azoto de Kjeldhal.

Os resultados são apresentados no capítulo 4. Os ensaios de caracterização seguiram os procedimentos descritos no anexo A. Estes ensaios de caracterização foram realizados em triplicado, com exceção da determinação de azoto de kjeldhal em que se realizaram 5 ensaios.

3.3.2. Caracterização da gelatina obtida

Foram caracterizados os produtos designados por gelatina, que foram produzidos nos ensaios de valorização com o objetivo de produzir gelatina. Nesta caracterização avaliaram-se os seguintes parâmetros: teor de humidade, cinzas e azoto de kjeldhal.

Os resultados são apresentados no capítulo 4. Os ensaios de caracterização seguiram os procedimentos descritos no anexo A. Estes ensaios de caracterização foram realizados em triplicado, com exceção da determinação de azoto de kjeldhal em que se realizaram 5 ensaios.

4. Resultado e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os principais resultados dos ensaios experimentais que se realizaram. Estes são referentes à caracterização das amostras de resíduos usados como matéria-prima para este trabalho e que estão apresentados no ao subcapítulo 4.1. No subcapítulo 4.2 mostram-se os resultados da caracterização dos subprodutos obtidos nos ensaios de valorização de resíduos e no subcapítulo 4.3 a caracterização dos produtos finais (farinha e gelatina).

4.1. Caracterização das amostras de resíduos de peixe

Este subcapítulo diz respeito como foi referido anteriormente, aos principais resultados experimentais das caracterizações dos resíduos de peixe como o teor de humidade, cinzas, gordura, azoto, proteínas e carbono orgânico total. Na tabela 4.1 mostram-se os principais resultados experimentais dessas caracterizações (teor de humidade, cinzas, gordura, azoto, proteína e carbono orgânico total) e também os valores de referência que foram encontrados na bibliografia. Os restantes resultados e dados experimentais referentes a estas caracterizações podem ser vistos no Anexo B.1.

O teor de humidade nas amostras de resíduos de atum foi de 24,9% a 59,2%. A maior percentagem de humidade em amostras de resíduos de atum foi encontrada nos resíduos de mistura e o menor no resíduo de espinhas de atum. O teor de cinzas variou de 8,3% a 54,9% nas amostras de resíduos de atum. O máximo de cinzas foi obtido nos resíduos de espinhas de atum e o mínimo no resíduo de peles de atum. O teor de gordura variou de 7,9% a 13,5 %, sendo que a maior e menor percentagem corresponde aos resíduos de filetes e peles de atum respetivamente. O mínimo valor de azoto foi nos resíduos de espinhas (5,9 %) e o máximo na mistura de resíduos (11,4%). O menor valor proteico das amostras de resíduos de atum foi observado nos resíduos de espinhas (37,1%) e o maior valor foi encontrado na mistura de resíduos (71,3%). A maior percentagem de teor carbono orgânico total das amostras de resíduos de atum foi observado nos resíduos de peles de atum (68,7%) e o menor valor foi encontrado no resíduo de espinhas de atum (5,5%).

Face aos resultados obtidos estes diferem dos valores encontrados na bibliografia. Por exemplo o teor de humidade encontrado nos resíduos de espinhas (24,9%) é muito inferior ao encontrado por Raju Ahmed et al. (2016) para o resíduo de espinhas (43,5%). Da mesma forma para resíduos de peles de atum o valor encontrado experimentalmente (54,7%) é inferior ao indicado na bibliografia (62,3%). Relativamente à caracterização dos resíduos de filetes de atum (58,2%) este mesmo parâmetro (teor de humidade) é inferior ao encontrado por L. N. Murthy et al. (2012) (73,3%). A mistura de vários resíduos apresentou um teor de humidade de 59,2%, também inferior ao encontrado na literatura, 76,8% (Soyiriireneous Ngmenlanaa (1998)). Esta diferença de valores poderá ser devido à heterogeneidade das amostras deste tipo.

O teor de cinzas nos resíduos de espinhas caracterizados (54,9%) é muito superior ao encontrado por Raju Ahmed et al. (2016) (26,3%). Para as peles de atum verifica-se o mesmo, ou seja um teor em cinzas (8,3%) superior ao encontrado na literatura (1,4% para o trabalho de Sugeng Heri Suseno (2015) e 1,6% para o trabalho de Raju Ahmed et al. (2016)). Relativamente à caracterização dos resíduos de filetes de atum (11,2%) este mesmo parâmetro (teor de cinzas) é superior ao encontrado por L. N. Murthy et al. (2012) (1,8%).

Parâmetro	Resultados Experimentais				Pesquisa Bibliográfica					
	Espinhas	Peles	Filetes	Mistura	Raju Ahmed et al. (2016) (Resíduos de espinhas de atum patudo)	Sugeng Heri Suseno (2015) (Resíduos de peles de atum <i>Thunnus sp.</i>)	Raju Ahmed et al. (2016) (Resíduos de peles de atum patudo)	Khoddami, A. Et al. (2011) (Resíduos de fígados de atum <i>Euthynnus affinis</i>)	L. N. Murthy et al. (2012) (Resíduo s de filetes de atum alvacora)	Soyiriireneous Ngmenlanaa (1998) (Mistura de barbatanas, espinhas, tecidos de resíduos de atum)
Teor de Humidade (%) (base seca)	24,9	54,7	58,2	59,2	45,3	n.d.	62,3	76,7	73,3	76,8
Teor de cinzas (%) (base seca)	54,9	8,3	11,2	13,5	26,3	1,4	1,6	1,1	1,8	3,8
Teor de Gordura (%) (base seca)	9,2	13,5	7,9	11,8	13,7	3,1*	9,7	3,7*	2,4	2,2*
Teor de Azoto (%) (base seca)	5,5	10,4	8,6	10,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Teor de Proteínas (%) (base seca)	34,2	65,5	58,3	67,6	21,0	30,0*	25,1	18,1 *	84,5	23,4*
CT (%) (base seca)	44,1	n.d.	91,0	82,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
COT (%) (base seca)	7,3	n.d.	66,9	39,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tabela 4.1- Caracterizações das várias amostras e respetivos valores bibliográficos (* desconhece-se se estes valores estão expressos em base seca ou base húmida)

A mistura de vários resíduos apresentou um teor de cinzas de 13,5%, também superior ao encontrado na literatura, 3,8% (Soyiriireneous Ngmenlanaa (1998)). Mais uma vez se pode dizer que a heterogeneidade das amostras e a forma como são separados os resíduos dificulta a comparação dos resultados.

O teor de gordura nos resíduos de espinhas (9,2%) é inferior ao encontrado por Raju Ahmed et al. (2016) (13,7%). Relativamente aos resíduos de peles (13,5%) este valor é superior ao valor encontrado por Raju Ahmed et al. (2016) (9,7%). Os valores apresentados por Sugeng Heri Suseno (2015) são também inferiores (3,1%) no entanto não se conhece se o resultado está expresso em base seca ou em base húmida, pelo que não se pode comparar. Os filetes de atum apresentam um teor de gordura de 7,9% que é superior ao apresentado por L.N. Murthy et al. (2012) (2,4%). A mistura de resíduos apresenta um teor de gorduras (9,9%) superior ao apresentado por Soyiriireneous Ngmenlanaa (1998) (2,2%). No entanto, não se conhece se o resultado está expresso em base seca ou em base húmida, pelo que inviabiliza a comparação dos resultados. De uma forma geral pode-se dizer que os teores de gordura determinados neste trabalho apresentam uma ordem de grandeza próxima dos valores apresentados na literatura.

Os teores de azoto obtidos para as várias classes de resíduos caracterizados neste trabalho apresentam uma ordem de grandeza semelhante 5,5% para resíduos de espinhas, 10,4% para de resíduos de peles, 8,6% para resíduos de filetes de atum 10,8% para a mistura de vários resíduos). As substâncias que podem contribuir para o aumento de azoto total em alimentos e similares são os aminoácidos livres e compostos inorgânicos. O teor de proteína obtidos para as várias classes de resíduos caracterizados neste trabalho são obtidos através do teor de azoto usando um factor multiplicativo de 6,25.

Foi ainda determinado o teor carbono na amostra sólida (em base seca) nas classes de resíduos classificados por espinhas, filetes e mistura de resíduos. O método permite a análise do carbono total (CT) e do carbono inorgânico (CI), obtendo-se por diferença destes o carbono orgânico total (COT).

4.2. Caraterização das etapas da produção de farinha

Na Tabela 4.2 poderão ser vistos os principais resultados das caracterizações dos produtos obtidos em cada etapa de produção de farinha e no anexo B.2 os restantes dados e resultados experimentares. Como já referido o processo de produção de farinha compreende etapas de cozedura, secagem e moagem.

Na tabela 4.2 a primeira coluna de resultados refere-se à caracterização inicial da matéria-prima utilizada (C.I.), que neste caso foi a fração classificada como mistura. A segunda refere-se à caracterização após a etapa de cozedura (D.C.), a terceira após a etapa de secagem (D.S.) e finalmente a caracterização do produto final (F).

Face aos resultados obtidos podemos comprovar que o teor de humidade antes e depois da cozedura aumentou.

Considerando a percentagem de digestão da amostra, calculada pela diferença do conteúdo de sólidos presentes na amostra antes e depois da cozedura a dividir pelo conteúdo de sólidos inicial (equação 4.1), obtém-se um valor de 30,9% para o 1º ensaio; de 44,2% para o 2º ensaio e de 28,2% para o 3º ensaio.

$$\% \text{ Digestão} = \frac{m \text{ amostra seca inicial} (g) - m \text{ amostra seca final} (g)}{m \text{ amostra seca inicial} (g)} \quad (\text{equação 4.1})$$

Tabela 4.2- Caracterizações dos produtos obtidos em cada etapa da produção de farinha (C.I – Caracterização Inicial; D.C – Depois da Cozedura; D.S – Depois da Secagem; F- Farinha)

Parâmetro	1º Ensaio				2º Ensaio				3º Ensaio			
	C.I	D.C	D.S	F	C.I	D.C	D.S	F	C.I	D.C	D.S	F
Teor de Humidade (%) (base seca)	59,2	71,8	3,6	2,3	64,4	80,2	4,4	3,8	59,2	70,7	3,6	2,3
Teor de Cinzas (%) (base seca)	13,5	20,5	27,5	27,1	16,5	27,5	30,2	29,3	13,5	15,5	16,9	16,6
Teor de Azoto (%) (base seca)	10,8	5,9	9,1	8,2	8,2	8,7	8,3	7,4	10,8	5,6	12,2	11,7
Teor de Proteínas (%) (base seca)	67,6	36,6	57,7	51,0	51,2	54,1	51,7	46,2	67,6	35,1	75,0	73,2
Teor de Gordura (%) (base seca)	9,9	-	-	-	9,5	-	-	-	9,9	-	-	-
CT (%) (base seca)	82,5			83,4	n.d.			83,8	82,5			83,4
COT (%) (base seca)	39,5			83,4	n.d.			83,8	39,5			83,4

Para os 3 ensaios as farinhas obtidas apresentam alguns valores diferentes entre si, como por exemplo o teor de cinzas, de azoto e de proteínas no 3º ensaio.

Foi ainda determinado o teor de carbono presente nas amostras de farinha obtidas que mostram que o teor de carbono total é igual ao teor de carbono orgânico, sendo nulo o teor de carbono inorgânico. A literatura não apresenta resultados para este parâmetro, tornando impossível a comparação. Considerou-se, contudo, importante registar estes valores para possíveis comparações com futuros trabalhos.

A farinha de resíduo de filete de tilápia reportado na literatura por (Galan, 2010) apresentou valores de 3,1% de humidade, 33,8% de proteína e 30,0% de cinzas. Noutro estudo, Matos et al. (2009) estudaram a farinha de peixe obtida a partir de carcaças de tilápia do Nilo com e sem cabeça. Este estudo apresentou valores de 5,8% de humidade e 9,3% de proteína para as carcaças com cabeça e 5,1% de humidade, 10,2% de proteína e 0,4% de cinzas para as carcaças sem cabeça.

Face à variedade de resíduos (filetes, carcaça, mistura de resíduos, etc) e diferentes espécies de peixe (atum, tilápia do Nilo, etc) que são usados para a produção de farinha é aceitável obter produtos com características diferentes.

A farinha obtida pelo 3º ensaio do presente trabalho mostrou que o processo adotado é o adequado para este tipo de valorização de mistura de resíduos de atum.

Assim, em resumo, o processo compreendeu a etapa de cozedura, realizada com uma proporção em massa de 3:1 de mistura de resíduos e água, a uma dada

temperatura (que permita a vaporização e condensação da fase líquida em refluxo) durante 7 horas, a etapa de secagem (realizada a 65°C durante 24 horas) e a etapa de moagem.

4.3. Caracterização da gelatina

Os parâmetros que mais podem ser afetados pela qualidade e pelo processo de extração de gelatina são a força do gel, a cor, o pH, a humidade, as proteínas e as cinzas, como foi referido anteriormente.

Neste trabalho não foi possível determinar a força gel do produto obtido que seria o parâmetro principal para avaliar a qualidade da gelatina.

Na Tabela 4.3 apresentam-se os principais resultados experimentais da caracterização dos produtos designados por gelatina obtida nos dois ensaios realizados, assim como a caracterização dos resíduos de peles de atum usados neste processo. Na mesma tabela encontram-se também a caracterização de gelatinas obtidas em estudos reportados na literatura. No anexo B.3 apresentam-se os restantes dados e resultados experimentais.

A primeira coluna de resultados, da tabela 4.3, refere-se à caracterização inicial da matéria-prima utilizada (C.I.), que neste caso foi a fração classificada como peles. A segunda refere-se à caracterização da gelatina obtida no 1º ensaio e a terceira coluna à caracterização da gelatina obtida no 2º ensaio. A quarta, quinta e sexta coluna diz respeito aos valores apresentados na literatura.

Tabela 4.3-Resultados dos diferentes parâmetros experimentais da gelatina, face à avaliação dos ensaios experimentais

Parâmetros	C.I	1º ensaio	2º ensaio	Haddar et al (2012)	Shyni et al (2014)	V. Sanaei Ardekan et al (2013)
Teor de Humidade (%)	54,7	35,7	69,4	6,0	10,9	10,6
Teor de Cinzas (%)	8,3	63,0	9,8	0,8	0,7	0,5
Teor de Azoto (%) (base seca)	10,9	0,8	-	-	-	-
Teor de Proteína (%) (base seca)	68,0	4,2	-	97,3	84,4	88,5

Os valores do teor de humidade (35,7%) obtidos no 1º ensaio e (69,4%) no 2º ensaio são muito superiores a qualquer um dos valores apresentados na literatura (entre 5,98 % e 10,9%). O valor do teor de humidade em gelatinas deve ser inferior a 12% para evitar o crescimento de microrganismos (Schrieber e Gareis, 2007). Shyni et al (2014) estudou em peles de atum gaiado (*Katsuwonus pelamis*), tubarão (*Scoliodon sorrakowah*), e rohu (*Labeo rohita*) e obteve valores inferiores ao recomendado (10,9%, 8,7% e 9,3%, respetivamente).

Em relação à percentagem do teor de cinzas em gelatina, estas podem ser superiores a 2% (Cho et al, 2004; Muyonga et al, 2004). O ideal seria no máximo um valor de teor de cinzas de 2,6% segundo vários dos autores já referidos neste trabalho. No presente trabalho a percentagem de teor de cinzas é muito superior ao indicado em qualquer um dos dois ensaios realizados (9,8% e 63,0%).

O teor em proteína da gelatina obtida no 1º ensaio foi de 4,2%. Este valor é muito baixo quando comparado com o valor obtido nos trabalhos semelhantes referidos (84,4% a 97,3%). Como já referido anteriormente o teor em proteínas na gelatina deve ser um valor alto, que se situa na ordem dos 80%.

A diferença abismal entre os resultados obtidos e a bibliografia poderá ter origem na qualidade da matéria-prima que foi utilizada. Foi verificado por análise visual que a fração de resíduos recebida com a designação de peles, continha mais escamas do que peles. Desta forma concluiu-se que os ensaios realizados com o objetivo de obter gelatina, no presente trabalho, não foram bem-sucedidos sendo por isso necessário repetir este processo com novas amostras de resíduos de pele de atum, para se poder tirar alguma conclusão.

5. Dimensionamento de uma unidade industrial para produção de farinha.

5.1 Descrição do Processo

Após a definição do processo para a obtenção de farinha de peixe a partir dos resíduos de peixe, são abordados, neste capítulo, os balanços materiais e energéticos do processo, assim como o detalhe das considerações efetuadas para a realização dos mesmos, nomeadamente a necessidade de utilidades externas, como vapor e ar com o objetivo final de dimensionar uma unidade industrial de produção de farinha.

Definiu-se neste objetivo a produção de farinha de peixe a partir de uma base de cálculo de 10 ton/dia de mistura de resíduos de atum.

Face aos resultados obtidos nos ensaios à escala laboratorial considerou-se que o processo produtivo teria as etapas de:

- Trituração da mistura dos resíduos recebidos como matéria-prima para esta unidade industrial
- Cozedura realizada com injeção de vapor direto no reator (via húmida).
- Prensagem
- Secagem com corrente de ar quente
- Moagem.

Na figura 5.1 apresenta-se o esquema simplificado deste processo.

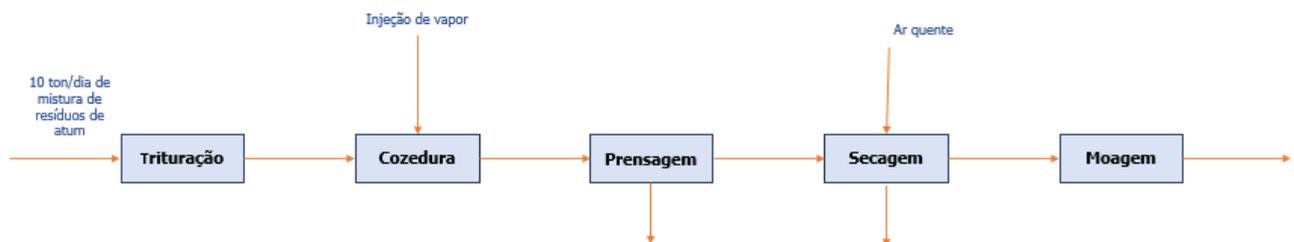


Figura 5.1- Esquema simplificado do processo

As quantidades presentes nas correntes de entrada e de saída do processo foram determinadas através de balanços de massa e de energia a cada etapa. De seguida, serão apresentados, os balanços realizados a cada uma das etapas, e os principais dados de projeto para cada uma das etapas.

5.1.1 Trituração

A trituração permite a obtenção de uma mistura mais homogênea no reator, bem como aumento da área de contato, o que promove uma melhor extração da gordura. Para esta etapa foi selecionado o triturador *Antares 1000* que permite uma capacidade para processar até 5 ton/h de matéria-prima. No anexo C.1 apresenta-se uma tabela com ficha técnica dos trituradores disponíveis da marca *Antares*. O equipamento escolhido é o de menor dimensão, o mais barato em termos de investimento inicial e o menos dispendioso em termos de energia consumida (45 kW). Todos os equipamentos desta gama apresentam a mesma velocidade de rotação da trituração (99 rpm) e a mesma gama de dimensões do produto triturado (10 a 80 mm).

Em relação ao processamento da matéria-prima a trituradora vai trabalhar em descontinuo à capacidade média (2,5 ton/h) durante cerca de 4 horas por dia.

5.1.2 Cozedura

Nesta etapa, a hidrólise de proteínas sucede durante a operação de cozimento, realizada num reator, onde a matéria-prima triturada é inserida e processada. Esta etapa pode ser realizada por duas vias, húmida ou seca. Na húmida, o vapor é injetado diretamente no interior do reator. Na seca, o vapor circula numa camisa externa do aquecimento, o que origina a desidratação do produto e a libertação de gordura (Gunstone e Norris, 1983).

O reator deve operar sob pressão com agitação constante. A agitação realiza-se através de um motor que aciona um eixo giratório com hastes tipo ancora e que mantêm o produto em agitação lenta. Após um certo período de tempo de residência sob condições de temperatura e de pressão, o resíduo encontra-se hidrolisado (Prokop, 1992).

No processo de cozedura por via húmida (escolhido neste processo) é necessário injetar vapor de forma direta no reator. No anexo C.2.1 apresenta-se o cálculo do volume do reator (8m³) necessário para processar cerca de 16,7 m³ de resíduos por dia divididos em três cargas diárias. Com base nesta informação foi selecionado um reator de cozedura da marca *Be 8000 - diâmetro 2200*, da empresa *Pfaunder BE* (anexo C.2.2) com uma capacidade útil de 8 m³.

Para quantificar a quantidade de vapor que é necessário injetar no reator foi considerada a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura da mistura de resíduos de 25°C para 65°C, mais as perdas de calor ocorridas pelas paredes do reator por convecção natural, desprezando assim o calor de reação que ocorre no reator. No Anexo C.2.3 estão apresentados os cálculos para a determinação do calor perdido por convecção natural (1,7 kJ/s, ou seja, 42840 kJ/carga) e no anexo C.2.4 o cálculo do caudal de vapor que é necessário injetar no reator. Este cálculo mostrou ser necessário injetar cerca de 332 kg de vapor saturado a 7,92 atm em cada carga, se for considerado um excesso de 30%. Este valor corresponde a um gasto diário de cerca de 996 kg/dia, que foi aproximado para cerca de 1 ton/dia para os cálculos seguintes. No anexo C.2.5 mostra-se o processo de seleção do tipo de agitador e o cálculo da potência útil que resultou em 6,2 kW. De acordo com a ficha técnica do reator selecionado, este pode ser acoplado a diferentes tipos de motores e haste de agitação tipo âncora, pelo que foi selecionado o motor de corrente trifásica I2G EExellT3, correspondente ao modelo 021764, que apresenta uma potência de 13,5 kW suficiente para as necessidades de agitação calculadas.

5.1.3 Prensagem

Nesta etapa pretende-se reduzir a humidade do produto que sai da etapa de cozedura (11000 kg/dia) de cerca de 70% (base húmida) para cerca de 35% (base húmida). Esta etapa de redução de humidade, por uma operação de remoção mecânica, permite poupanças significativas na energia requerida na etapa de secagem.

No anexo C.3.1 apresenta-se o balanço de massa que permite determinar a massa de matéria líquida (água e óleo) retirada nesta etapa, assim como a massa de matéria a ser processada na etapa seguinte. A matéria líquida a retirar é de 5924 kg/dia e a massa total a ser processada na etapa de secagem é de 5076 kg/dia.

Com estes dados foi possível selecionar uma prensa de parafuso com capacidade para tratar o caudal de alimentação necessário. A prensa tipo parafuso selecionada foi o modelo SCREW PRESS ZSP5, da marca Zumex Group, S.A., que processa 3500 a 5000 kg/h de materiais designados por casca (estima-se que esta designação de casca tenha uma granulometria semelhante à dos resíduos que se pretende processar). Como a matéria a ser alimentada à prensa é de 11000 kg/dia estima-se que a prensa funcione cerca de 3 horas por dia. No anexo C.3.2 mostra-se a ficha técnica desta prensa.

5.1.4 Secagem

Nesta etapa utiliza-se um secador adiabático com o objetivo de reduzir a humidade do sólido para cerca de 3,7 % (base seca). Uma das formas de secar é utilizando ar ambiente pré-aquecido para remover a quantidade de água desejada. Optou-se por utilizar para as condições do ar ambiente um valor médio de 77% para humidade relativa e de 17°C para a temperatura. Para estes valores a humidade do ar à entrada do pré-aquecedor é de $0,0095 \frac{g H_2O}{g ar seco}$.

Considerando o pré-aquecimento do ar até uma humidade relativa de cerca de 12% obtém-se a corrente de ar pré-aquecida a 52°C. Esta etapa de aquecimento é realizada num permutador, usando vapor de água saturado disponível na empresa. Neste caso, para a temperatura de 52 °C e humidade relativa de 12%, a humidade específica do ar à entrada do secador é também de $0,0095 \frac{g H_2O}{g ar seco}$.

Optou-se por seguir na carta psicrométrica a linha de termómetro húmido constante (secador adiabático) de forma a conhecer as condições do ar à saída do secador. No limite o ar à saída seria saturado e a temperatura de saturação seria aproximadamente 25°C. Por uma questão de segurança considerou-se que a temperatura de saída do ar no secador seria superior em cerca de 5° C. Desta forma o ar à saída do secador terá uma temperatura de cerca de 30°C o que corresponde a uma humidade específica de $0,019 \frac{g H_2O}{g ar seco}$.

Neste processo de secagem é necessário reduzir a humidade do sólido de 35 % (em base húmida), ou seja, 53,8 % (em base seca) para cerca de 3,7 % (em base seca).

Tendo em conta o valor das humidades de entrada e de saída do ar e do sólido procedeu-se ao balanço de massa, com o fim de determinar o caudal de ar seco necessário para a secagem pretendida. Os cálculos encontram-se no anexo C.4.1. O valor obtido foi de 174378 kg/dia de ar seco. A massa total de sólido a ser processada na etapa seguinte (moagem) é de 3422 kg/dia.

Um balanço de energia ao pré-aquecedor permite determinar o caudal de vapor saturado necessário ao pré-aquecimento do ar desde a temperatura de 17°C e humidade relativa de 77% até uma temperatura de 52°C e humidade relativa de 12%. O cálculo resultante do balanço de energia encontra-se representado no anexo C.4.2 O valor obtido foi de 3043 kg/dia de vapor saturado à pressão de 7,92 atm.

De acordo com a bibliografia (Coulson Richardson, 2005) e tendo em conta a granulometria e a consistência deste tipo de material (resíduos de peixe), o secador indicado será um secador de tambor rotativo, em que o material a secar contacta em contracorrente com o ar quente. Este material é facilmente degradado por temperaturas elevadas, devendo por isso a secagem ser realizada a temperaturas baixas. Por outro lado, a temperatura baixa favorece uma secagem lenta, que por sua vez evita a formação de grumos em que o material se apresentaria seco no exterior e ainda húmido no interior.

O mercado apresenta inúmeras soluções para secadores rotativos, contudo verifica-se que são construídos com sistema de queima para a produção do ar quente que conduz a uma temperatura muito elevada (cerca de 500 a 700°C) e não adequada a este processo. A solução encontrada neste caso passa por utilizar um secador rotativo adaptado, em contínuo para secar cerca 5076 kg/dia de resíduos já prensados desde uma humidade de 53,8 % (base seca) a 3,7% (base seca). Como já foi mencionado o ar será aquecido num pré-aquecedor até 52°C, e entra no secador em contracorrente com a material a secar. No anexo C.4.3 apresenta-se o dimensionamento do secador a utilizar. O resultado desse cálculo indica 0,5 m para o diâmetro do secador e 2 m para o comprimento do secador, que resulta num volume do secador de 0,39 m³ e um tempo de residência de 9,84 min.

5.1.5 Moagem

A última etapa do processo é a moagem dos resíduos. A moagem permite a obtenção de farinha.

A massa total a ser processada nesta etapa é de 3422 kg/dia trabalhando 7 horas por dia (490 kg/h), com 3,7% de humidade (em base seca) e com dimensões que se pode estimar cerca de 4 mm. Este valor foi estimado tendo como base que a matéria-prima foi triturada até granulometria máxima de cerca de 80 mm e nas etapas seguintes sofreram uma redução de tamanho.

O equipamento escolhido foi o moinho do modelo GJ-450 da empresa *Sainty Co.* Este moinho permite trabalhar a uma capacidade entre 100 a 600 kg/h, ou seja, dentro da gama da capacidade estimada (490 kg/h), também têm capacidade assim como os outros modelos para moer diâmetro de partículas pequenos, menores de 5 mm. No anexo C.5 apresentam-se as fichas técnicas de vários modelos de moinhos de martelo.

5.2 Diagrama do Processo e Layout da Unidade

Os resíduos provenientes da indústria conserveira são armazenados num armazém de *stock* de resíduos. Estes são encaminhados para um triturador de forma a reduzir o tamanho das partículas. Os resíduos depois de triturados são enviados para um reator que opera em regime *batch*, onde se injeta vapor e deixa-se cozer durante 7 horas. O resíduo, depois de cozido, é prensado através de uma prensa de parafuso, para retirar alguma água e óleo, até obtenção de uma pasta. Depois, a pasta é posta em contato com ar, já pré-aquecido, em contra - corrente num secador rotativo, com

funcionamento em contínuo. Por fim, o resíduo seco é inserido num moinho que tem como função moer até obtenção de farinha.

A farinha é de seguida embalada em sacos e encaminhada para o armazém de produto acabado.

Ao longo do processo de fabrico são retiradas amostras aos produtos intermédios e também ao produto final que são enviadas para o laboratório para controlo de qualidade.

Na figura 5.2 encontra-se representado o diagrama processual da produção de farinha e na tabela 5.1 o resumo das principais correntes.

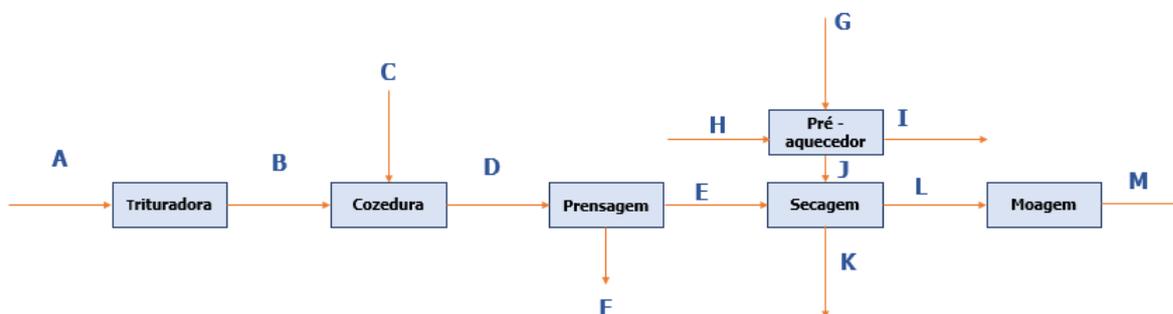


Figura 5.2- Diagrama Processual relativo para a produção de Farinha

Tabela 5.1- Tabela resumo sobre as correntes do processo

Corrente	Designação	Caudal total (ton/dia)
A	Resíduos de atum	10
B	Resíduos de atum triturados	10
C	Vapor	1
D	Resíduos de atum cozidos	11
E	Resíduos de atum prensados	5
F	Água e óleo	6
G	Ar ambiente	174
H	Vapor	3
I	Condensados	3
J	Ar pré-aquecido	178
K	Ar + água	179
L	Resíduos de atum secos	3,4
M	Farinha	3,4

Na figura 5.2 poderá observar-se uma representação da disposição dos equipamentos relativos ao processo assim como das áreas ocupadas pelas diversas seções da unidade de produção de farinha. Neste projeto foi considerado áreas delineadas para armazéns (de resíduos a processar e de produto acabado) para escritório, para gabinete de produção, para laboratório de controlo de qualidade e áreas

específicas de cada uma das secções de produção (trituração, cozedura, prensagem, secagem, moagem e embalagem). Foi ainda considerada a área necessária à implantação da caldeira que servirá exclusivamente para queima da biomassa (resíduos de peixe) e consequentemente para produção de vapor.

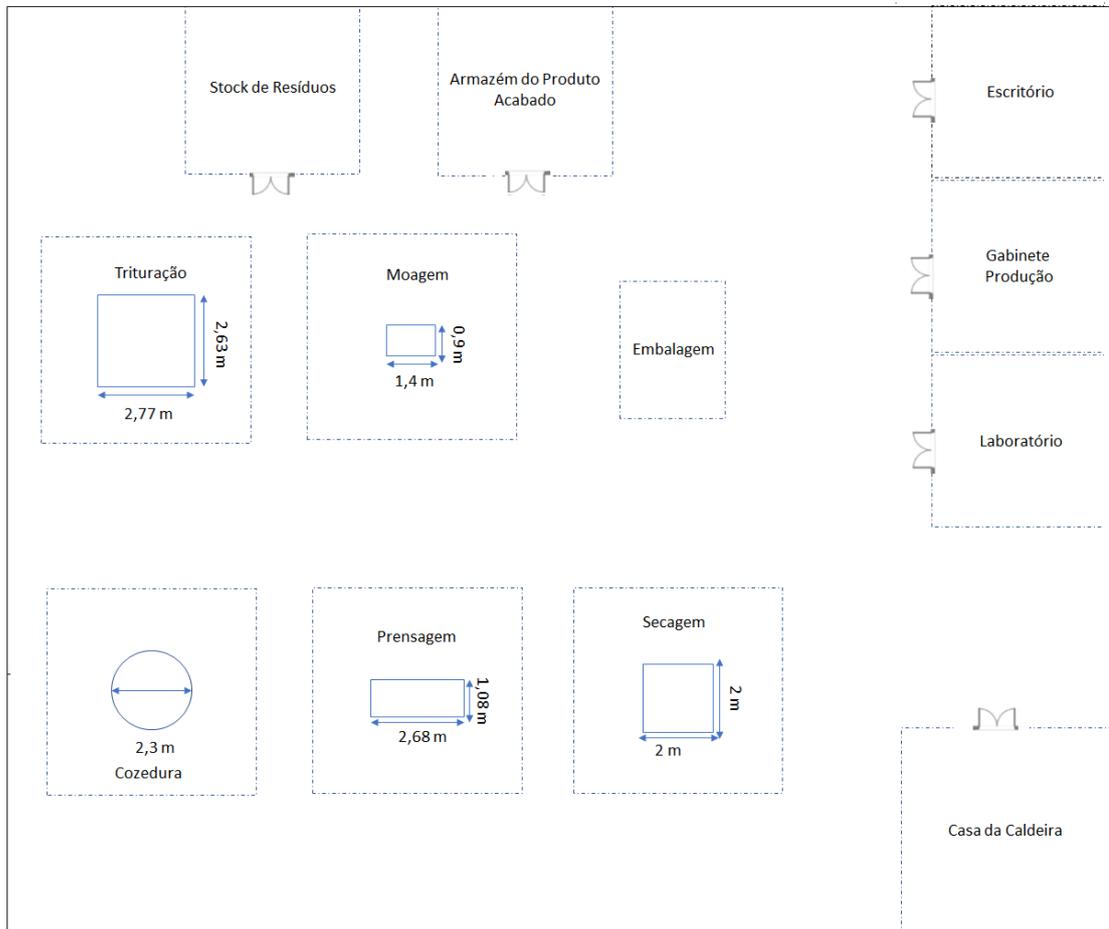


Figura 5.3- Layout da unidade de produção de Farinha

5.3 Utilidades

O processo de produção de farinha, como foi definido, necessita de várias utilidades para o seu funcionamento, como água, vapor, ar comprimido e eletricidade. De seguida, descreve-se estas utilidades no que diz respeito às suas utilizações. Para o vapor indicam-se ainda as quantidades necessárias no processo e a quantidade necessária de combustível (biomassa). Para a eletricidade calculou-se a quantidade de energia elétrica consumida nos equipamentos principais do processo.

5.3.1 Água

A água é necessária para a produção de vapor e para lavagens dos equipamentos e dos espaços.

5.3.2 Ar comprimido

A utilização do ar comprimido é essencial para o controlo do processo, nomeadamente para atuação sobre as válvulas de controlo. Não se conseguiu estimar a quantidade necessária de ar comprimido a produzir pelo facto de não se ter desenhado o diagrama de instrumentação e controlo.

5.3.3 Vapor

O vapor é necessário principalmente em duas etapas do processo. Na etapa de secagem é necessário a utilização de vapor, com o fim de aquecer o ar ambiente ($T=17^{\circ}\text{C}$) até 52°C , para que este possa reduzir a humidade da farinha de 53,8% para 3,7% em base seca. A quantidade de vapor necessária para aquecer o ar é de 3 ton/dia. Na etapa de cozedura a quantidade de vapor a injetar no reator é cerca de 1 ton/dia.

De forma a responder a estas necessidades, decidiu-se utilizar uma caldeira para obter o vapor necessário, a partir da queima de biomassa (resíduos de peixe). No anexo C.6.1 calcula-se a quantidade de biomassa necessária. O cálculo indica ser necessário 874,27 kg/dia de biomassa seca. Considerando a necessidade de secar previamente a biomassa (resíduos de peixe) prevê-se a utilização dos gases de combustão a 200°C para secagem destes resíduos.

5.3.4 Eletricidade

A eletricidade é um serviço indispensável para a concretização de todo o funcionamento em geral. A quantidade de energia elétrica necessária para o funcionamento do processo é de 48793,5 kWh/mês. No anexo C.6.2 apresenta-se o detalhe deste cálculo.



6 Conclusão e Sugestões para trabalhos futuros

A sustentabilidade pode ser definida como um princípio segundo o qual os recursos naturais devem assegurar as necessidades presentes sem comprometer as necessidades futuras. Para que se consiga esse feito, a humanidade é desafiada a intervir e a modificar algumas das suas práticas comuns. É neste seguimento que o Homem se depara com a problemática dos resíduos que produz e que têm vindo a aumentar.

Uma pesquisa sobre a produção e comercialização de conservas de peixe em Portugal permitiu evidenciar que existem inúmeras quantidades de resíduos que resultam desta prática, de maneira que surgiu a ideia de desenvolver dois produtos a partir desta matéria-prima: farinha para consumo animal e gelatina

Através de estudos realizados, que permitiram evidenciar a viabilidade da produção dos produtos pretendidos, conseguiram-se definir métodos para cada um dos produtos mencionados anteriormente.

Neste contexto, foram realizados ensaios experimentais de produção de farinha de peixe com o objetivo de definir o processo de produtivo mais adequado. Foi depois determinado o teor de humidade, o teor de cinzas, o teor de azoto, o teor de proteínas e o teor de carbono orgânico do produto final (farinha) obtido através de cozedura, secagem e moagem dos resíduos de atum. As análises físico-químicas deste produto final (farinha obtida no 3º ensaio) revelou ser o mais adequado para este tipo de valorização de mistura de resíduos de atum, apresentando os seguintes valores 2,3% de humidade, 16,6% de cinzas, teor de azoto 11,8%, teor de proteínas 73,4% e teor de carbono orgânico total de 81,5%.

Foram ainda realizados dois ensaios para extração de gelatina, com e sem a presença de enzima. Face aos resultados obtidos quer no 1º ensaio quer no 2º ensaio, constata-se que existe uma grande diferença do produto obtido em relação ao produto esperado de acordo com a literatura. Isto pode ser verificado por análise visual do produto final. Este facto foi atribuído à qualidade da fração de resíduos utilizado como matéria-prima para a produção de gelatina. A fração de resíduos, recebida com a designação de peles, continha mais escamas do que peles. Desta forma concluiu-se que os ensaios realizados com o objetivo de obter gelatina, no presente trabalho, não foram bem-sucedidos sendo por isso necessário repetir este processo com novas amostras de resíduos de pele de atum, para se poder tirar alguma conclusão.

Outro objetivo desta dissertação foi o dimensionamento de uma unidade industrial de produção de farinha, através de mistura de resíduos de atum proveniente da indústria conserveira. O processo de produção adotado foi baseado no conhecimento adquirido nos ensaios experimentais, selecionando-se as seguintes operações unitárias: trituração, cozedura, prensagem, secagem e moagem. O dimensionamento partiu de uma base de cálculo de 10 toneladas/dia de resíduos de atum para a produção de 3422 kg/dia de farinha mais 874,27 kg/dia de mistura de resíduos de atum a serem utilizados como biomassa na produção de vapor necessários aos processos de cozedura e de secagem. Com base nos cálculos efetuados foram selecionados os equipamentos principais. Foram ainda estimados os gastos energéticos nas etapas de secagem e de cozedura (estimando-se cerca de 4010 kg/dia vapor) e os gastos de energia elétrica com o acionar dos vários equipamentos industriais utilizados (triturador, motor de agitação do reator de cozedura, motor que aciona o movimento da prensa, motor que aciona o movimento rotativo do secador e do moinho) foram de 48793,5 kWh/mês.

Em termos de sugestões para trabalhos futuros e para enriquecer o trabalho realizado recomenda-se repetição dos ensaios de produção de gelatina com novas amostras de resíduos (peles) de melhor qualidade. Para isso é necessário solicitar o envio de amostra de peles devidamente fresca e bem conservadas para garantir que estas cheguem e sejam utilizadas de imediato de forma a manter a sua qualidade. Seria também interessante otimizar as condições de temperatura e de tempo no processo térmico de extração de gelatina.

Bibliografia

APA. (2016). Agência Portuguesa do Ambiente. Retrieved March 20, 2017 from <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84>

AOAC (1998). Official Methods of Analysis. 16th Ed., 4th revision. Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C.

Alfaro, A. T. (2008). Otimização das condições de extração e caracterização da gelatina de pele de tilápia (*Oreochromis urolepis hornorum*). Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Alfaro AT, Fonseca GG, Prentice C (2012) Enhancement of functional properties of wami tilapia (*Oreochromis urolepis hornorum*) skin gelatin at different pH values. Food Bioprocess Technol 6(8):2118–2127

Alias Karim and Rajeev Vat (2009))” Fish Gelatin: Properties, challenges, and projects as na alternative to mammalian gelatin”- Food Hydrocolloids

Barbosa F (2013) - Resíduos de sardinhas em implantes ósseos e dentários Retrieved from <http://www.jn.pt/sociedade/interior/residuos-de-sardinhas-em-implantes-osseos-e-dentarios-3260976.html>

Barlow, S.2003. World market overview of fish meal and fish oil. In: Advances in Seafood Byproducts. 2002 Conference Proceedings. Bechtel, P.J. (ed.) Alaska Sea Grant College Program, University of Alaska Fairbanks. pp. 11-25.

Blanco, M; Sotelo, C.G; Chapela, M.J; Pérez-Martín, R.I (2007). Towards sustainable and efficient use of fishery resources: present and future trends. Trends in Food Science & Technology, Kidlington, v. 18, n. 1, p. 29-36.

BORGSTROM, G. (1965) Fish as food, volume III. Processing: Part 1. Academic Press. Michigan, U.S.A. p 489.

Caetano, N. S., Silva, V. F. M., & Mata, T. M. (2012). Valorization of coffee grounds for biodiesel production. Chemical Engineering Transactions, 26, 267–272.

Cole CGB, Roberts JJ (1997) Gelatine colour measurement. Meat Sci 45(1):23–31

Cole CGB (2000) Gelatin. In: Francis FJ (ed) Encyclopedia of food science and technology, 2nd edn. Wiley, New York

Coulson Richardson`s (2005) Chemical Engineering Vol.6 Chemical Engineering Design 4th Edition p 426 e 427

Dasong Liu, Guanmian Wei, Tiancheng Li, Jinhua Hu, Naiyan Lu, Joe M. Regenstein, Peng Zhou (2014) “Effects of alkaline pretreatments and acid extraction conditions on the acid-soluble collagen from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) skin” Food Chemistry

D.A.T. Southgate (1981) The Relationship between food composition and available energy A.R.C Food Research Institute Norwich, UK

Dieterich, F; Boscolo, W.R; Pacheco, Bertoldo, M.T; Siva, V.S.N; Gonçalves, G.S; Vidotti,R.M. (2014) Development and Characterization of Protein Hydrolysates Originated from Animal Agro Industrial Byproducts. Journal of Dairy, Veterinary & Animal Research, v. 1, p. 12-19.

FAO. (1971). The production of fish meal and oil. FAO Fisheries Technical Paper 142. Rome

Fernandes, N. J. (2008) - Estudo da fluidodinâmica e da secagem de um secador rotatório da indústria de fertilizantes. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia

Flory, P. and Weaver, E.S. (1960). Helix, coil transition in dilute aqueous collagen solution. *Journal of American Chemical Society*, 82,4518-4525.

Franco, M. L. R. S. (2011) Transformação da pele do peixe em couro. In: GONÇALVES, A. A. Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação. São Paulo: Atheneu. p. 407-425

Frank P. Incropera & David P. de Witt, Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa p 249, 3 th Edition, 2009

Friedman, S. J.; Marshall, W. R. - Studies in rotary drying, Part. 1. *Chemical Engineering Progress*. Vol. 45 (1949), p. 482-573

Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM, 2012- Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos: Guia de orientações para governos municipais de minas gerais Retrieved September 27, 2017 [http://www.resol.com.br/cartilhas/aproveitamento_energetico_de_rsu_gui_a_feam_\(2\).pdf](http://www.resol.com.br/cartilhas/aproveitamento_energetico_de_rsu_gui_a_feam_(2).pdf)

Galan, Guilherme Legnani. Farinha de carcaça de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) em dietas para coelhos: desempenho, perfil lipídico, composição química e resistência óssea. Dissertação de mestrado da Universidade Estadual de Maringá, 2010.

Geankoplis, C.J., Transport Processes and Unit Operations, Prentice Hall, Inc, 3rd ed, 1993.

Georg Borgstrom (1965) Fish as Food Volume III Part 1 p 430-431

GME “Gelatine Manufacturers of Europe” (2016) Retrieved from <http://www.gelatine.org/application/animal-feed.html>

Gómez-Guillén MC, Turnay J, Fernández-Díaz MD, Ulmo N, Lizarbe MA, Montero P. 2002. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. *Food Hydrocol* 16: 25-34.

Gómez-Guillén, M.C., Giménez, B., Montero, P. (2005). Extraction of gelatin from fish skins by high pressure treatment. *Food Hydrocolloids*, 19, 923-928

Gubstine, F.D; Norris, F. A. Lipids in foods – chemistry, biochemistry and technology. Pergamon Press, p. 105-107, 1983.

Heden Luiz Marques Moreira, Lauro Vargas, Ricardo Pereira Ribeiro e Sérgio Zimmermann, (2001). Fundamentos da Moderna Aquicultura, 151,169 Retrieved from https://books.google.com.br/books/about/Fundamentos_Da_Moderna_Aq%C3%BCultura.html?hl=pt-BR&id=7mW0cYMJKc8C

Hinterwaldner, R (1977). Raw materials and technology of gelatin manufacture. In AG. Ward and A. Courts (Eds.), *The Science and technology of gelatin* (pp. 295-361). London: Academic Press.

Ho, F.C., and A. Kwong, (1973) "A Guide to Designing Special Agitators," *Chem. Eng.*, 94, (July 23)

Holzer, D. (1996). Gelatin production. US patent 5,484,888

Ihobe. (1999). Libro Blanco para la minimización de residuos y emisiones: Conserveras de pescado. Sociedad Publicá Gestión Ambiental. Departamento de Ordenacion Del Territorio, Vivencia y Medio Ambiente

Jamilah B, Harvinder KG (2002) Properties of gelatins from of fish—Black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and red tilapia (*Oreochromis nilotica*). *Food Chem* 77(1):81–84

José Gameiro (2016) Indústria Conserveira Portuguesa – CTT Retrieved April 25,2017 from <https://www.ctt.pt/dotAsset/ca450b4a-627f-4d17-a8f2-bb428f8cfdcf.pdf>

Johnston-Banks, F.A. (1990). Gelatin: In P. Harris (Ed.), *Food Gels* (pp.233-289). London: Elsevier Applied Science.

K. Shyni. G.S. Hema. .G. Ninan..S. Mathew, C.G. Joshy.P.T. Lakshmanan, (2014) Isolation and characterization of gelatin from the skins of skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*), dog shark (*Scoliodon sorrakowah*), and rohu (*Labeo rohita*) *Food Hydrocolloids* Volume 39, , p 68-76

Karim, A. A., Bhat, R. (2009). Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, 23, 563-576

Ledward, D.A. (1986). Gelation of gelatin. In I.R. Mitchell, & D.A. Ledward (Eds.), *Functional properties of food macromolecules* (pp. 233-289). London: Elsevier Applied Science Publishers.

Li, D., Mu, C., Cai, S. and Lin, W. (2009). Ultrasonic irradiation in the enzymatic extraction of collagen. *Ultrasonics Sonochemistry* 16(5): 605-609

Lindner, (2017) Retrieved julho, 13, 2017 [http:// www.l-rt.com/en/products/universal-shredder/antares/antares.html](http://www.l-rt.com/en/products/universal-shredder/antares/antares.html)

Long, J., Bordello,E., Alonso, J., Rodríguez, D., Lorenzo, S., Mahía, P. (2001). Prevención Da Contaminación No Sector Da Industria Conserveira De Peixes e Mariscos. Centro de Información e Tecnoloxía Ambiental, Xunta de Galicia

López-Mosquera, M.E; Fernández-Lema, E; Villares, R.; Corral, R.;Alonso, B; Blanco, C. (2011) Composting fish waste and seaweed to produce a fertilizer for use in organic agriculture. *Procedia Environmental Science*, Amsterdam, v. 9, p. 113–117

Maluf, M. L. F; Hilbig, C. C. (2010) Curtimento ecológico de peles de animais para agregação de valor através da confecção de artesanato. *Revista Varia Scientia*, Cascavel, v. 9, n. 15, p. 75-79, 2

Martijn Wiertz (2010) "Protein, Fat and Moisture Analyses of Fresh Fishmeal with an Antaris II FT-NIR Analyzer" Thermo Fisher Scientific

Matos, L. F; Franco, M. L. R. S; Galan, G.L., et al., Avaliação química da farinha de peixe com ervas aromáticas para consumo humano, a partir de carcaças de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*), com e sem cabeça. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Zootecnia, Maringá/PR, 2009.

Miles R D e Chapman F A (2006) The benefits of fish meal in aquaculture diets. Series of the Department of Fisheries and Aquatic Sciences University of Florida. FA 122 pp 7

Mujumdar, A. S. (2006) - Handbook of Industrial Drying. 3ª Edição. CRCISBN 978-1574446685

National Research Council (1993), "Nutrient Requirements of Fish, National Academy of Sciences, Washington, DC" Retrieved from <http://edis.ifas.ufl.edu/pdffiles/FA/FA12200.pdf>

Neto M.P, Ribeiro A (2009/2010) Formulário de Transferência de Calor, Apontamentos disponibilizados para a unidade curricular de: Transferência de Calor. Departamento de Engenharia Química, ISEP/IPP

Norizah MHD Sarbon (2011)" Nutritional and Physicochemical properties of chicken proteins and peptides p.10

Onuma Kaewdang, Soottawat Benjakul , Thammarat Kaewmanee , Hideki Kishimura (2014) Characteristics of collagens from the swim bladders of yellowfin tuna (Thunnus albacares) Food Chemistry 155 (2014) 264–270

Panayotis D. Karayannakidis, Soumela E. Chatziantoniou and anastasios Zotos(2015) Co- Extraction of gelatina and lipids from yellowfin tuna (Thunnus Albacares) Skins: Physicochemical characterization, Process Simulation and Economic Analysis. Journal of Food Processing and Preservation 39 2361-2370

Perry, R. H.; Green, D. W. - Perry's Chemical Engineer's Handbook. 7ª Edição CD-ROM Nova Iorque: McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-115448-5

Pfaunder (2017) Technical Information Reator Din-Be Retrieved August 17, 2017 http://www.rcprocess.se/bdh_filearea/Pfaunder/TI_BE.pdf

Pimenta, T. (2015); Apontamentos da disciplina *Termodinâmica Aplicada* PAC, (2016) Retrieved May 19, 2017 from <http://ambiente.maiadigital.pt/desenvolvimento-sustentavel/desenvolvimento-sustentavel>

Prokop, W. H. Food an agricultural industry. In: Buonicore, A. J.; Davis, W. T. Air pollution engineering manual. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p.554570

R. Chandrappa and D. B. Das, (2012) Solid Waste Management, Environmental Science and Engineering,

Regional Activity Centre for Cleaner Production(RAC/CP) (2001) "Pollution Prevention in Food Canning Process, p.71

Ruiter, A. (1995). *Fish and fishery products composition, nutritive properties and stability. In Schmidtdorff, W. ed. Fish meal and fish oil-not only by-products, pp. 347376. United Kingdom: Biddles Limited*

Sainty Co (2017) Pharma Process of Packaging Retrieved from <http://www.saintytec.com/sourcing-hammer-mill-china-6-key-equipment-specifications-consider/>

S. F. See & M. Ghassem & S. Mamot & A. S. Babji (2013) "Effect of different pretreatments on functional properties of African catfish (*Clarias gariepinus*) skin gelatina" *Journal Food Science Technology*.; p 753–762

Silva, R. S. G.; Bandeira, S. F; Petry, F. C; pinto, L. A. A. (2011) Extração de gelatina a partir das peles de cabeças de carpa comum. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 41, n. 5, p. 904-909,

S.M. Cho, Y.S. Gub, S.B. Kima (2004) Extracting optimization and physical properties of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) skin gelatin compared to mammalian gelatins *Food Hydrocolloids* 19 (2005) 221–229

Soto, M., Méndez, R., Lema, J. M. (1990). Efluentes residuales en la industria de procesado de productos marinos. Caracterización, gestión de efluentes y alternativas de tratamiento, Ingeniería Química

Stainsby G. (1987). Gelatin gels. In Pearson AM, Dutson TR, Bailey AJ, editors. 17 Advances in meat research. Vol. 4. Collagen as a food. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc. P 209-222.

Takeshi Nagai, Yasuhiro Tanoue, Norihisa Kai, and (2015) Characterization of collagen from emu (*Dromaius novaehollandiae*) skins *Appl. Polym. Symp.* 52(4): 2344–2351.

V. Sanaei Ardekani, F. Mahmoodani, S.F. See, S.M. Yusop & A.S. Babji (2013) Processing Optimization and Characterization of Gelatin from Catfish (*Clarias gariepinus*) Skin *Sains Malaysiana* 42(12): 1697–1705

Veis, A. (1964). Collagen. In *The macromolecular chemistry of gelatin*. Bernard Horecker, Nathan O. Kaplan and Harold A. Scheraga (eds.). Academic Press Inc, (London) Ltd. pp 1.

Yajima, E. M.; Franco, M. L. R. S; Bordignon, A.C. (2011) Produção de gelatina de Pescado In: Gonçalves, A. A *Tecnologia do pescado: ciência, tecnologia, inovação e legislação*. São Paulo: Ateneu, p. 426-434.

Wang, L., Liang, Q., Chen, T., Wang, Z., Xu, J. and Ma, H. 2014. Characterization of collagen from the skin of Amur sturgeon (*Acipenser schrenckii*). *Food Hydrocolloids* 38: 104-109

Zumex Food Engineering (2017) Retrieved September 26, 2017 http://www.zumexfoodengineering.com/en/producto/prensa_de_agotamiento

Normas consultadas

NP 1972:2009 – Produtos da pesca e aquicultura - Determinação do Teor de Gordura Livre

NP 2032:2009 – Produtos da pesca e aquicultura - Determinação do Teor de Cinzas

Regulamento consultado

Regulamento (CE) n.º 853 de 29 de Abril de 2004 – que estabelece regras específicas de higiene aplicáveis aos géneros alimentícios de origem animal



Anexos

Anexo A – Procedimentos Gerais

Neste anexo apresentam-se todas as técnicas e procedimentos efetuados para a caracterização dos resíduos de peixe utilizados, caracterização da farinha de peixe e de gelatina obtida.

A.1 – Técnica de amostragem

A técnica utilizada para garantir a representatividade da amostra foi de *cone e divisão em quatro*. Nas figuras A1 e A2 podem visualizar-se alguns exemplos de imagens referentes a essa técnica aplicada às frações de resíduos designados por peles e por filetes, respetivamente.



Figura A.1- Técnica de *cone e divisão em quatro*, aplicada à amostra de resíduos de peles



Figura A.2- Técnica de *cone e divisão em quatro*, aplicada à amostra de resíduos de filetes de atum

A.2 – Procedimentos Utilizados

Para a caracterização dos resíduos de peixe foram estudados os seguintes parâmetros:

- Teor de humidade;
- Teor de cinzas;
- Teor de matéria gorda;
- Teor de azoto;
- Teor de Proteínas;
- Teor de carbono orgânico total

De seguida serão apresentados os procedimentos realizados para a determinação de cada um destes parâmetros.

A.2.1 – Determinação do Teor de Humidade

O teor de humidade representa a percentagem do material que é volatizada por secagem de uma amostra na estufa, em condições “*standard*”.

Material:

Cadinho de porcelana;

Balança analítica (*KERN*);

Estufa a 105 ± 5 °C (*Binder*);

Exsicador;

Procedimento:

- Realizar a pesagem do cadinho de porcelana, previamente seco em estufa a 105 °C;
- No cadinho, medir rigorosamente $5 \pm 0,001$ g de amostra do resíduo de peixe;
- Colocar na estufa a 105 °C, durante 1 hora;
- Retira a amostra da estufa e introduzir no exsicador durante 30 minutos e pesar;
- Repetir o processo estufa, exsicador e pesagem até haver a estabilização do peso;

O teor de Humidade pode ser calculado pela Equação A.1.

$$\text{Teor de Humidade} = \frac{m_{\text{amostra húmida}} - m_{\text{amostraseca}}}{m_{\text{amostra húmida}}} \quad (\text{A.1})$$

Em que,

$m_{\text{amostra húmida}}$ - Massa em (g) da amostra húmida de resíduos de peixe

$m_{\text{amostraseca}}$ - Massa em (g) da amostra seca de resíduos de peixe

A.2.2 – Determinação do Teor de Cinzas

O teor de cinzas representa a percentagem de matéria resultante da queima da amostra em condições padrão. O teor de cinzas foi realizado de acordo com o método descrito pela NP 2032 (2009), com algumas modificações e que em seguida se descreve.

Material:

Cadinho de porcelana;

Balança analítica (*KERN*);

Mufla (*Heraeus Instruments*);

Exsicador

Procedimento:

- Introduzir o cadinho de porcelana previamente pesado na mufla com amostra já seca durante 3 horas a 550 ± 5 °C;
- Deixar arrefecer até 100 °C e retirar cuidadosamente para um exsicador, deixar em repouso no exsicador durante 30 minutos;
- Pesar na balança analítica o cadinho que contém a amostra resultante da combustão completa, caso isso não se verifique é necessário colocar novamente na mufla, no exsicador e pesar até estabilização do mesmo.

O teor de Cinzas pode ser calculado pela Equação A.2

$$\text{Teor de Cinzas} = \frac{m_{\text{cinzas}}}{m_{\text{amostra seca}}} \quad (\text{A.2})$$

m_{cinzas} - Massa de cinzas (g)

$m_{\text{amostraseca}}$ - Massa em (g) da amostra seca de resíduos de peixe



Figura A.3- Conteúdo de cinzas da amostra

A.2.3 – Determinação do Teor de Gordura

O teor de gordura dá a indicação da percentagem de óleos e de gorduras que é extraível da amostra de acordo com um procedimento padrão. Esta determinação foi realizada de acordo com a NP 1972 (2009) com algumas modificações.

Material:

Balança analítica (KERN);

Cartucho;

Algodão;

Suporte universal;

Gobelé de 250 mL;

Balão de aquecimento de 250 e 500 mL;

Manta de aquecimento (*Selecta*);

Adaptadores

Extrator Soxhlet;

Condensador e Condensador Refluxo;

Reagentes/Soluções:

Hexano

Sulfato de sódio anidro

Procedimento:

- Pesar cerca de $10 \pm 0,001\text{g}$ de amostra para um cartucho previamente pesado;
- Adicionar cerca de $10 \pm 0,001\text{g}$ de sulfato de sódio anidro e tapar o conteúdo do cartucho com algodão para que não haja qualquer arraste da amostra, no processo de extração;
- Pesar o balão previamente seco na estufa durante 1 hora e arrefecido no exsiccador;
- Colocar no balão um volume de aproximadamente de 200 mL de hexano (solvente);
- Introduzir o cartucho no extrator Soxhlet;
- Colocar o balão na manta de aquecimento após realizar a montagem da instalação composta por extrator Soxhlet, balão e condensador;
- Ligar a manta de aquecimento (ver figura A.4).



Figura A.4- Instalação de extração

- Após o término da extração é necessário desmontar o extrator Soxhlet e substituir o condensador usado em refluxo pelo condensador usado na destilação.
- Com ajuda de adaptadores e do suporte universal realiza-se a destilação simples, com o objetivo de evaporar o hexano introduzido na extração e apenas reter o óleo no balão;
- De seguida o balão é colocado na estufa durante 1 hora, depois introduzido no exsiccador durante 30 minutos e posterior pesagem;
- Este processo é realizado até estabilização de peso;



Figura A.5- Destilação simples

O teor de Gordura é obtido pela expressão A.3

$$\text{Teor de Gordura} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{amostra húmida}}} \quad (\text{A.3})$$

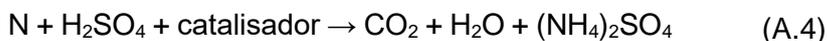
$m_{\text{óleo}}$ - Massa de óleo (g)

$m_{\text{amostra húmida}}$ - Massa em (g) da amostra húmida de resíduos de peixe

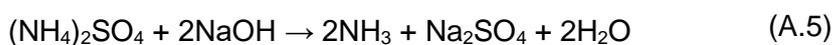
A.2.4 – Determinação do Teor de azoto total

Para a determinação do teor de azoto total é usada uma variante do método de Kjeldahl. À semelhança do método Kjeldahl este consiste numa digestão ácida através do ácido sulfúrico (H_2SO_4) num digestor (*Raypa*) e posterior destilação num destilador (*Raypa DNP1500*).

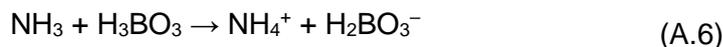
Este processo baseia-se na digestão da amostra através do aquecimento com ácido sulfúrico concentrado e pastilhas de catalisador. O azoto presente na amostra é transformado em sulfato de amónio (Poa et al., 2013) pela equação A.4.



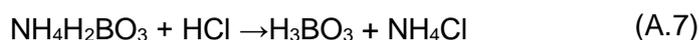
O Sulfato de amónio quando entra em contato com hidróxido de sódio a 40% faz libertar amoníaco, equação A.5.



O amoníaco presente na solução passa por uma destilação a vapor, e o amoníaco é arrastado para uma solução de ácido bórico, nesta etapa ocorre a reação representada pela equação A.6, formando-se NH_4^+ .



Através da titulação com HCl de concentração conhecida e na presença de indicador misto, consegue-se determinar a quantidade de amoníaco e também a de azoto que a amostra tem. A equação A.7. mostra a reação envolvida nesta etapa.



Material:

Tubos de digestão;
Esferas de vidro;
Balança analítica (*KERN*);
Digestor de Kjeldahl;
Destilador (*Trade Raypa DNP 1500*);
Pipeta de 25 ml;
Matrizes de 250 ml;
Bureta de 25 mL.

Reagentes/Soluções:

Ácido bórico a 2%;
Sulfato de sódio anidro;
Pastilhas de catalisador;
 H_2SO_4 concentrado (Sigma Aldrich) 98%;
HCl a 0,09589 mol/L;
Água desionizada;
Indicador misto (vermelho de metilo e verde de bromocresol);

Procedimento:

- Pesar cerca de 0,1 a 0,3g \pm 0,001g da amostra húmida para um tubo de digestão de Kjeldahl
- Medir 12 mL de H_2SO_4 concentrado;
- Adicionar duas de pastilhas de catalisador;
- Realizar duas amostras em duplicado e um ensaio correspondente ao branco;
- Inserir algumas esferas de vidro;
- Introduzir os tubos, adaptar o sistema de sucção de gases, ligar a água, hotte e o digestor;

- Fazer a programação no digestor durante 3 horas até 420 °C;
- Desligar os tubos e deixar arrefecer. Os tubos após a digestão apresentam uma cor verde e depois do arrefecimento ficam azul/ incolor e seguem para a destilação;
- Antes de se iniciar a destilação colocar 75,0 ml de água desionizada;



Figura A.6- Tubos de digestão e digestor Kjeldhal

- Num matraz de 250 ml colocar 25 ml de ácido bórico a 2% e 3 gotas do indicador;
- Colocar um matraz de 250 ml com água e um tubo de digestão com água no destilador para se proceder a lavagem do equipamento de destilação durante 3 minutos;
- Retirar o tubo e o matraz da lavagem e colocar o tubo de digestão que tem amostra digerida. Colocar também o matraz que contém ácido bórico e o indicador no local de recolha da destilação. Introduzir uma bombada de NaOH a 40%;
- Ao fim de 3 minutos considera-se que o amoníaco foi todo destilado e recolhido no matraz, a solução apresenta um aspeto verde. De seguida titula-se esta solução com uma solução padronizada de HCl a cerca 0,1 mol/L até mudança de cor para cor de rosa (deteção do ponto final);
- Entre ensaios é necessário fazer a lavagem e substituição da água.



Figura A.7- Destilador



Figura A.8- Matraz 1-Antes da Titulação e Digestão; Matraz 2- Depois da Destilação; Matraz 3- Depois da Titulação

O cálculo do Teor de Azoto (%) é calculado pela equação A.8

$$\text{Teor de Azoto} = \frac{(V_f - V_i) \times N \times MM_N}{m_{\text{amostra húmida}} \times 1000} \times 100 \quad (\text{A.8})$$

V_f - Volume de HCl consumido na titulação da amostra (ml)

V_i - Volume de HCl consumido na titulação do branco (ml)

N - Normalidade do ácido clorídrico (M)

MM_N - Massa molar do azoto (g/mol)

$m_{\text{amostra húmida}}$ - Massa em (g) da amostra húmida de resíduos de peixe

A.2.5 – Determinação do Teor de proteínas

O teor de proteínas é determinado a partir do conteúdo de azoto total usando a equação A.8. O fator para converter é de 6,25 (AOAC, 1998).

$$\text{Teor de Proteínas} = 6,25 \times \text{Teor de Azoto} \quad (\text{A.8})$$

A.2.6 – Determinação do Teor de carbono orgânico total (TOC)

A determinação de carbono orgânico total é realizada pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico.

Material:

Analizador de COT (SHIMADZU, TOC-VCSN Analyse);

Balança analítica (METTLER AE 200);

Reagentes/Soluções:

Ácido fosfórico puro;

Para a determinação do **carbono total** o **procedimento** segue os seguintes passos:

- Ligar a botija do oxigénio e do ar;
- Ligar o equipamento para medição do TC e do IC;
- Numa barquinha pesar 0,05 g \pm 0,001g da amostra, introduzir no aparelho e seguir as especificações/ instruções para o funcionamento correto;
- Após o término da operação, mover o manípulo para baixo para “cooling”, e deixar que o equipamento arrefeça;
- Depois da conclusão do ensaio proceder à leitura dos resultados da área e da concentração;

Para a determinação do **carbono inorgânico** o **procedimento** segue os seguintes passos:

O procedimento é análogo ao anterior só que nesta determinação, após introduzir o barquinho no equipamento é necessário colocar duas bombadas de ácido fosfórico puro, que corresponda 5 ml.



Figura A.9- Analisador do CT (Preto) e IC(Vermelho)



Anexo B – Resultados Experimentais

Neste tópico apresentam-se os principais resultados obtidos ao longo da parte experimental, tais como caracterização das amostras estudadas, caracterização da farinha de peixe e gelatina obtidas.

B.1 – Caracterização das amostras Estudadas

Neste subtópico encontram-se os resultados obtidos das caracterizações das amostras estudadas.

Na Tabela B.1, B.2, B.3 e B.4 pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de humidade dos resíduos de espinhas, peles, filetes, e mistura de resíduos, respetivamente. Os valores com asterisco (*) não foram considerados no cálculo da média.

Tabela B.1- Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de espinhas de atum

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	40,1711	5,1234	44,0268	3,8557	24,74
2	41,4176	4,9099	45,0939	3,6763	25,12
3	39,8177	5,0588	43,0746	3,2569	35,62*
				média	24,93

Tabela B.2- Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de peles de atum

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	39,8176	5,1564	42,5711	2,7535	46,60*
2	38,243	5,0443	40,5638	2,3208	53,99
3	44,0638	5,0587	46,3226	2,2588	55,35
4	40,8179	5,0464	43,5833	2,7654	45,20*
				média	54,67

Tabela B.3- Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de filetes de atum

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	44,0628	5,0491	46,16	2,0972	58,46
2	37,2199	5,1581	39,3937	2,1738	57,86
3	39,8172	5,1789	41,7791	1,9619	62,12*
				média	58,16

Tabela B.4- Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes aos resíduos de mistura de atum

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	35,7451	5,015	37,835	2,0899	58,33
2	38,2426	4,9629	40,9992	2,7566	44,46*
3	35,7463	4,9623	37,4955	1,7492	64,75*
4	40,1695	5,0486	42,1832	2,0137	60,11
5	41,595	5,13167	43,4896	1,8946	63,08*
				média	59,22

Na Tabela B.5, B.6, B.7 e B.8 pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de cinzas dos resíduos de espinhas, peles, filetes, e mistura de resíduos, respetivamente.

Tabela B.5- Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de espinhas de atum

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	40,1711	3,8557	42,2506	2,0795	53,93
2	41,4176	3,6763	43,4705	2,0529	55,84
3	39,8177	3,2569	41,4957	1,678	51,52*
				média	54,89

Tabela B.6- Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de peles de atum

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	39,8176	2,7535	40,2763	0,4587	16,66*
2	38,243	2,3208	38,4341	0,1911	8,23
3	44,0638	2,2588	44,2536	0,1898	8,40
4	40,8174	2,7654	41,3798	0,5624	20,34*
				média	8,32

Tabela B.7- Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de filetes de atum

Ensaio	Massa do cacinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cacinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	44,0628	2,0974	44,3151	0,2523	12,03 *
2	37,2199	2,1738	37,4612	0,2413	11,10
3	39,8172	1,9618	40,0385	0,2213	11,28
				média	11,19

Tabela B.8- Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes aos resíduos de mistura de atum

Ensaio	Massa do cacinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cacinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	35,7451	2,1747	35,9438	0,1987	9,51*
2	38,2426	2,7092	38,8287	0,5861	21,26*
3	35,7463	1,7492	35,9453	0,1990	11,38*
4	40,1695	2,0137	40,4425	0,2730	13,56
5	41,595	1,8946	41,851	0,2560	13,51
				média	13,53

Na Tabela B.9, B.10, B.11 e B.12 pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de gordura dos resíduos de espinhas, peles, filetes, e mistura de resíduos respetivamente.

Tabela B.9- Resultados experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de espinhas de atum

Ensaio	Massa do balão seco (g)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do óleo e balão (g)	Massa do óleo (g)	Teor de Gordura (%) (base seca)
1	106,562	10,0407	7,54	107,5191	0,9571	12,70*
2	165,549	9,8984	7,43	166,1832	0,6342	8,53
3	173,3967	10,0631	7,55	174,1363	0,7396	9,79
					média	9,16

Tabela B.10- Resultados experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de peles de atum

Ensaio	Massa do balão seco (g)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do óleo e balão (g)	Massa do óleo (g)	Teor de Gordura (%) (base seca)
1	106,5461	10,0486	4,5550	107,2105	0,6644	14,59
2	165,5656	10,2278	4,6363	166,183	0,6174	13,32
3	112,4702	10,1296	4,5917	113,0511	0,5809	12,65*
					média	13,52

Tabela B.11- Resultados experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de filetes de atum

Ensaio	Massa do balão seco (g)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do óleo e balão (g)	Massa do óleo (g)	Teor de Gordura (%) (base seca)
1	173,4196	9,9504	4,1632	173,6912	0,2981	7,16
2	165,5471	9,9068	4,1450	166,0165	0,4694	11,32*
3	112,4881	10,0043	4,1858	112,8479	0,3598	8,60
					média	7,88

Tabela B.12- Resultados experimentais para a determinação do teor de gordura referentes aos resíduos de mistura de atum

Ensaio	Massa do balão seco (g)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do óleo e balão (g)	Massa do óleo (g)	Teor de Gordura (%) (base seca)
1	173,4024	10,0219	4,0869	174,2411	0,8387	20,52*
2	106,5485	10,0109	4,0824	106,9411	0,3926	9,62*
3	145,7719	9,9856	4,0721	146,3317	0,5598	13,75
4	173,389	9,9752	4,0679	173,8003	0,4113	10,11
					média	11,93

Na Tabela B.13, pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de azoto e de proteínas dos resíduos de espinhas de atum.

Tabela B.13- Resultados experimentais para a determinação do teor de azoto e proteínas referentes aos resíduos de espinhas de atum

Ensaio	V _{HCl} gasto (ml)	C HCl (mol/L)	Massa da mistura húmida (g)	Massa de mistura seca (g)	MM Azoto (g/mol)	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,38		-	-		-	-
1	3,80	0,09589	0,1122	0,0842	14,007	5,45	34,09
2	4,92		0,1463	0,1098		5,55	34,70
3	6,25		0,2144	0,1610		4,90	30,62*
4	7,89		0,2352	0,1766		5,71	35,71*
5	9,60		0,3038	0,2281		5,43	33,94
					média	5,54	34,24

Na Tabela B.14, pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de azoto e de proteínas dos resíduos de peles de atum

Tabela B.14- Resultados Experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes aos resíduos de peles de atum

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da mistura (g)	Massa de mistura seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,35		-	-		-	-
1	4,90	0,09589	0,101	0,0458	14,007	13,35	83,43*
2	5,02		0,1384	0,0627		10,00	62,49*
3	7,70		0,2048	0,0928		10,63	66,46
4	8,71		0,2392	0,1084		10,36	64,72
5	9,80		0,2685	0,1217		10,43	65,18
					média	10,35	65,45

Na Tabela B.15, pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de azoto e de proteínas dos resíduos de filetes de atum.

Tabela B.15- Resultados experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes aos resíduos de filetes de atum

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa de amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%)(base seca)	Teor de Proteínas (%)(base seca)
Branco	0,31		-	-		-	-
1	3,90	0,09589	0,1301	0,0544	14,007	8,86	55,36*
2	3,19		0,1281	0,0536		7,22	45,11*
3	6,40		0,2095	0,0877		9,33	58,32
4	5,81		0,2100	0,0879		8,41	52,55*
5	7,59		0,2505	0,1048		9,33	58,31
					média	8,63	58,32

Na Tabela B.16, pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de azoto e de proteínas dos resíduos de mistura de atum.

Tabela B.16- Resultados experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes aos resíduos de mistura de atum

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa de amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%)(base seca)	Teor de Proteínas (%)(base seca)
Branco	0,20		-	-		-	-
1	4,20	0,09589	0,1218	0,0497	14,007	10,82	67,60
2	5,18		0,1508	0,0615		10,88	67,98
3	4,48		0,1277	0,0521		11,04	68,99
4	5,10		0,1504	0,0613		10,73	67,07
5	5,54		0,1574	0,0642		11,17	69,84
					média	10,93	68,30

Na Tabela B.17, pode-se visualizar os resultados referentes aos teores de carbono dos resíduos de espinha de atum.

Tabela B.17- Resultados experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes aos resíduos de espinhas de atum

Ensaio	Massa de espinhas (base seca) (mg)	Massa de carbono (mg)	%CT (base seca)	Massa de espinhas (base seca) (mg)	Massa de carbono (mg)	%CI (base seca)	%COT (base seca)
1	92,71	41,14	44,37	475,72	160,0	33,63	10,74*
2	87,83	39,24	44,68	489,00	181,0	37,01	7,66
3	83,40	35,95	43,10	518,96	188,0	36,23	6,88
		média	44,05		média	36,62	7,43

Na Tabela B.18, pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de carbono dos resíduos de filetes de atum.

Tabela B.18- Resultados experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes aos resíduos de filetes de atum

Ensaio	Massa de filetes (base seca) (mg)	Massa de carbono (mg)	%CT (base seca)	Massa de filetes (mg) (base seca)	Massa de carbono (mg)	%CI (base seca)	%COT (base seca)
1	21,09	19,18	90,95	446,73	108,30	24,24	66,71
2	21,46	19,53	90,99	455,26	108,71	23,88	67,11
3	23,68	22,07	93,20	492,96	102,00	20,69	72,50*
		média	90,97		média	24,06	66,91

Na Tabela B.19, pode-se visualizar os resultados referentes ao teor de carbono dos resíduos de mistura de atum.

Tabela B.19- Resultados experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes aos resíduos de mistura de atum

Ensaio	Massa de mistura	Massa de carbono (mg)	%CT (base seca)	Massa de mistura	Massa de carbono (mg)	%CI (base seca)	%COT (base seca)
	(base seca)			(base seca)			
	(mg)			(mg)			
1	33,68	27,68	82,17	419,34	137,1	32,69	49,48*
2	38,01	31,46	82,77	461,38	199,6	43,26	39,51
3	41,51	34,81	83,85	506,00	215,7	42,63	41,22
		média	82,47		média	42,94	39,53

B.2- Caracterização das etapas de produção de farinha

Neste subcapítulo, apresentam-se os principais resultados obtidos da caracterização dos ensaios de produção de farinha. A seguir, serão apresentados os resultados experimentais dos parâmetros depois da etapa de cozedura (1º ensaio de produção de farinha): teor de Humidade (Tabela B.20), cinzas (Tabela B.21), azoto de kjeldhal e Teor de Proteínas (Tabela B.22).

Tabela B.20- Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (1º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	35,7505	5,0064	37,1161	1,3656	72,72
2	42,8909	4,9899	44,2518	1,3609	72,73
3	38,2638	5,0121	39,7671	1,5033	70,01
				média	71,82

Tabela B.21 -Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (1º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas(g)	%Cinzas
1	35,7505	1,3635	36,0225	0,272	19,95
2	42,8909	1,3609	43,1746	0,2837	20,85
3	38,2638	1,5033	38,5732	0,3094	20,58
				média	20,46

Tabela B.22-Resultados experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (1º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa de amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de proteínas (%) (base seca)
Branco	0,70		-	-		-	
1	3,10	0,09589	0,1339	0,0377	14,007	5,72	35,77
2	3,20		0,1360	0,0383		5,90	36,85
3	3,20		0,1351	0,0381		5,94	37,10
4	3,70		0,1536	0,0433		6,38	39,85
5	2,50		0,1028	0,0290		5,38	33,65*
					média	5,86	36,58

Seguidamente, serão apresentados os resultados experimentais, depois da etapa de secagem (1º ensaio de produção de farinha): teor de Humidade (Tabela B.23), cinzas (Tabela B.24), azoto de kjeldhal e Teor de Proteínas (Tabela B.25).

Tabela B.23-Resultados experimentais do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (1º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	38,9873	5,0122	43,8164	4,8291	3,65
2	43,8472	4,9921	48,6700	4,8228	3,39
3	38,3853	5,0513	43,2478	4,8625	3,74
				média	3,59

Tabela B.24-Resultados experimentais do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (1º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	38,9873	4,8291	40,3055	1,3182	27,30
2	43,8472	4,8228	45,1881	1,3409	27,80
3	38,3853	4,8625	39,7115	1,3262	27,27
				média	27,46

Tabela B.25-Resultados experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (1º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa de amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,30		-	-		-	-
1	9,27	0,09589	0,1039	0,1002	14,007	8,85	55,33*
2	11,51		0,1242	0,1197		9,28	57,97
3	9,20		0,1051	0,1013		8,68	54,26*
4	11,85		0,1286	0,1240		9,23	57,70
5	13,30		0,1456	0,1404		9,19	57,42
média						9,09	57,70

A seguir, serão apresentados os resultados experimentais do produto final (farinha) (1º ensaio de produção de farinha): teor de Humidade (Tabela B.26), cinzas (Tabela B.27), azoto de kjeldhal e Teor de Proteínas (Tabela 28) e carbono orgânico total (Tabela B.29).

Tabela B.26-Resultados experimentais do teor de humidade referentes à farinha (1º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	42,6473	5,0156	47,5515	4,9042	2,22
2	44,8382	5,0217	49,7425	4,9043	2,34
3	39,1553	5,0501	44,085	4,9297	2,38
média					2,31

Tabela B.27-Resultados experimentais do teor de cinzas referentes à farinha (1º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	44,0632	4,9042	45,3870	1,3238	26,99
2	37,6672	4,9043	39,0096	1,3424	27,37
3	36,7392	4,9297	38,0726	1,3334	27,05
média					27,14

Tabela B.28- Resultados experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes à farinha (1º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,70		-	-		-	-
1	8,20	0,09589	0,1043	0,1019	14,007	7,13	44,53*
2	10,40		0,1195	0,1167		8,10	50,65
3	8,18		0,1011	0,0988		7,33	45,81*
4	10,82		0,1232	0,1204		8,21	51,31
5	13,40		0,1565	0,1529		8,15	50,94
					média	8,15	50,96

Tabela B.29- Resultados experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes à farinha (1º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa de mistura (base seca) (mg)	Massa de carbono (mg)	%CT (base seca)	Massa de mistura (mg)	Massa de carbono (mg)	%CI (base seca)	%COT (base seca)
1	32,63	27,26	83,55	1062,85	0,000	0,000%	81,62
2	31,85	26,46	83,08	1485,72	0,000	0,000%	81,27
3	31,36	26,22	83,61	1267,07	0,000	0,000%	81,68
		média	83,42			média	81,62

Antes de se ter realizado o 2º ensaio de produção de farinha foi necessário determinar novamente o Teor de humidade, cinzas, azoto, proteínas, gordura e carbono orgânico visto que os resíduos de atum depois de estarem algum tempo sem utilização no frigorífico ganharam humidade. Nas Tabelas B.30 B.31, B.32, B.33 e B.34 poderão ser vistos os resultados experimentais do teor de humidade, cinzas, azoto, proteínas, gordura e carbono orgânico respetivamente aos sólidos antes do 2º ensaio de cozedura.

Tabela B.30- Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	40,7166	5,0584	42,4754	1,7588	65,23
2	38,143	5,0321	40,0265	1,8835	62,57
3	42,0539	5,0477	43,7942	1,7403	65,52
				média	64,44

Tabela B.31-Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	40,7166	1,7588	40,9938	0,2272	15,76
2	38,143	1,8835	38,4564	0,3134	16,64
3	42,0539	1,7403	42,3501	0,2962	17,02
				média	16,47

Tabela B.32-Resultados experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da Amostra húmida (g)	Massa da Amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,10		-	-		-	-
1	3,71	0,09589	0,1218	0,0433	14,007	8,26	51,60
2	4,47		0,1508	0,0536		8,09	50,53
3	3,75		0,1277	0,0454		7,96	49,76*
4	4,56		0,1504	0,0535		8,28	51,72
5	4,70		0,1574	0,0560		8,16	50,98
				média		8,15	51,21

Tabela B.33-Resultados experimentais para a determinação do teor de gordura referentes à mistura de resíduos de atum antes do 2º ensaio de produção de farinha

Ensaio	Massa do balão seco (g)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do óleo e balão (g)	Massa do óleo (g)	Teor de Gordura (%) (base seca)
1	173,13045	10,0219	3,5638	173,4832	0,35275	9,90%
2	105,9789	10,0109	3,5599	106,2891	0,3102	8,71%*
3	141,8831	9,9856	3,5509	142,2317	0,3486	9,82%
					média	9,86%

A seguir, serão apresentados os resultados experimentais dos parâmetros depois da etapa cozedura (2º ensaio de produção de farinha): teor de Humidade (Tabela B.34), cinzas (Tabela B.35), azoto de kjeldhal e Teor de Proteínas (Tabela B.36).

Tabela B.34-Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após a etapa de cozedura (2º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	36,8487	5,0885	37,8664	1,0177	80,00
2	38,516	5,0358	39,6084	1,0924	78,31
3	41,5947	5,0764	42,5006	0,9059	82,15
				média	80,15

Tabela B.35-Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após a etapa de cozedura (2º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	36,8487	1,0177	37,1424	0,2937	28,86
2	38,516	1,0924	38,8071	0,2911	26,65
3	41,5947	0,9059	41,8397	0,2450	27,04
				média	27,52

Tabela B.36-Resultados experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após a etapa de cozedura (2º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da Amostra húmida (g)	Massa da Amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,40		-			-	-
1	3,01	0,09589	0,1684	0,0334	14,007	10,49	65,54*
2	4,39		0,268	0,0532		10,07	62,96*
3	4,09		0,288	0,0572		8,67	54,18
4	2,19		0,1413	0,0280		8,57	53,57
5	2,99		0,2007	0,0398		8,73	54,57
média						8,66	54,11

A seguir, serão apresentados os resultados experimentais dos parâmetros depois da etapa secagem (2º ensaio da produção de farinha): teor de Humidade (Tabela B.37), cinzas (Tabela B.38), azoto de kjeldhal e Teor de Proteínas (Tabela B.39)

Tabela B.37-Resultados experimentais do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (2º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	44,0632	5,037	48,876	4,813	4,45
2	37,6672	4,958	42,418	4,751	4,18
3	36,7392	5,085	41,599	4,860	4,42
média					4,35

Tabela B.38-Resultados experimentais do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (2º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	44,0632	4,813	45,5576	1,4944	31,05
2	37,6672	4,751	38,9272	1,2600	26,52 *
3	36,7392	4,860	38,1672	1,4280	29,38
média					30,22

Tabela B.39-Resultados experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (2º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,70		-	-		-	-
1	7,30	0,09589	0,1181	0,1130	14,007	7,85	49,05 *
2	9,80		0,1543	0,1476		8,28	51,76
3	7,20		0,1183	0,1132		7,72	48,22*
4	9,85		0,1585	0,1516		8,11	50,66
5	11,30		0,1767	0,1690		8,42	52,65
					média	8,27	51,69

A seguir, serão apresentados os resultados experimentais dos parâmetros do produto final (farinha 2º ensaio): teor de Humidade (Tabela B.40), cinzas (Tabela B.41), azoto de kjeldhal e Teor de Proteínas (Tabela B.42) e Teor de Carbono Orgânico (Tabela B.43)

Tabela B.40-Resultados experimentais do teor de humidade referentes à farinha (2º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	35,7479	5,0193	40,7073	4,8389	3,59
2	39,8176	4,9996	44,7525	4,8111	3,77
3	36,8486	5,0197	41,7954	4,8233	3,91
				média	3,76

Tabela B.41-Resultados experimentais do teor de cinzas referentes à farinha (2º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	35,7479	4,8389	36,7759	1,4167	29,28
2	39,8176	4,8111	40,8668	1,2920	26,85 *
3	36,8486	4,8233	38,0356	1,4141	29,32
				média	29,30

Tabela B.42-Resultados experimentais do teor de azoto e de proteínas referentes à farinha (2º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/ 100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,70		-	-		-	-
1	6,89	0,09589	0,1205	0,1160	14,007	7,17	44,81*
2	8,01		0,1404	0,1351		7,27	45,41
3	6,97		0,1261	0,1214		6,94	43,37*
4	8,82		0,1509	0,1452		7,51	46,94
5	9,94		0,1687	0,1624		7,64	47,77
					média	7,40	46,23

Tabela B.43- Resultados experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes à farinha (2º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa de mistura (base seca) (mg)	Massa de carbono (mg)	%CT (base seca)	Massa de mistura (mg) (base seca)	Massa de carbono (mg)	%CI (base seca)	%COT (base seca)
1	30,51	25,56	83,78	992,43	0,000	0,000	83,78
2	30,03	25,06	83,46	1185,10	0,000	0,000	83,46
3	30,22	25,52	84,45	1493,74	0,000	0,000	84,45
		média	83,90		média	0,000	83,90

Nas Tabelas B.44, B.45, B.46, poderão ser vistos os resultados experimentais do teor de humidade, cinzas, azoto, proteínas respetivamente à etapa depois de cozedura do 3º ensaio de produção de farinha

Tabela B.44-Resultados experimentais para a determinação do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (3º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	40,1712	5,0431	41,64	1,4688	70,88
2	41,5955	5,1103	43,1123	1,5168	70,32
3	44,2319	5,0760	45,7085	1,4766	70,91
				média	70,70

Tabela B.45-Resultados experimentais para a determinação do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (3º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	40,1712	1,4688	40,3963	0,2251	15,33
2	41,5955	1,5168	41,8300	0,2345	15,46
3	44,2319	1,4766	44,4606	0,2287	15,49
				média	15,47

Tabela B.46-Resultados experimentais para a determinação do teor de azoto e de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após cozedura (3º ensaio de produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,70		-	-		-	-
1	3,11	0,09589	0,1332	0,0390	14,007	5,56	34,75
2	3,18		0,1353	0,0396		5,65	35,31
3	3,16		0,1344	0,0394		5,64	35,23
4	3,65		0,1529	0,0448		6,05	37,80 *
5	2,30		0,1021	0,0299		4,55	28,41*
					média	5,49	35,10

Nas Tabelas B.47, B.48, B.49, poderão ser vistos os resultados experimentais do teor de humidade, cinzas, azoto, proteínas e respetivamente depois da etapa de secagem do 3º ensaio de produção de farinha

Tabela B.47-Resultados experimentais do teor de humidade referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (3º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	44,2314	5,016	49,066	4,8346	3,62
2	41,5957	5,0357	46,4539	4,8582	3,52
3	40,1711	5,0170	45,0077	4,8366	3,60
				média	3,58

Tabela B.48-Resultados experimentais do teor de cinzas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (3º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	44,2314	4,8346	45,0693	0,8379	17,33
2	41,5957	4,8582	42,3950	0,7993	16,45
3	40,1711	4,8366	41,1487	0,9776	20,21*
				média	16,89

Tabela B.49-Resultados experimentais do teor de azoto de proteínas referentes à mistura de resíduos de atum após secagem (3º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,70		-	-		-	-
1	9,30	0,09589	0,1059	0,1021	14,007	11,31	70,70*
2	11,80		0,1243	0,1199		12,44	77,75*
3	9,20		0,1061	0,1023		11,16	69,75*
4	11,85		0,1299	0,1252		11,96	74,73
5	13,30		0,1456	0,1404		12,05	75,34
					média	12,15	75,04

A seguir, serão apresentados os resultados experimentais dos parâmetros do produto final (farinha 3º ensaio): teor de Humidade (Tabela B.52), cinzas (Tabela B.53), azoto de kjeldhal e Teor de Proteínas (Tabela B.54), teor de carbono orgânico (Tabela B.55)

Tabela B.50-Resultados experimentais do teor de humidade referentes à farinha (3º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	38,5173	5,0356	43,4398	4,9225	2,25
2	42,8982	5,0017	47,7906	4,8924	2,19
3	37,2153	5,0901	42,1866	4,9713	2,33
				média	2,26

Tabela B.51-Resultados experimentais do teor de cinzas referentes à farinha (3º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	38,5173	4,9225	39,2653	0,748	15,20
2	42,8982	4,8924	43,6554	0,7572	15,48
3	37,2153	4,9713	38,0921	0,8768	17,64
				média	16,56

Tabela B.52-Resultados experimentais do teor de azoto e proteínas referentes à farinha (3º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,70		-	-		-	-
1	8,10	0,09589	0,1049	0,1025	14,007	9,69	60,59*
2	10,44		0,1145	0,1119		11,69	73,06
3	8,20		0,1052	0,1028		9,80	61,23*
4	10,85		0,1200	0,1173		11,62	72,65
5	13,49		0,1489	0,1455		11,80	73,77
					média	11,71	73,16

Tabela B.53- Resultados experimentais para a determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico e total referentes à farinha (3º ensaio produção de farinha)

Ensaio	Massa de mistura (base seca) (mg)	Massa de carbono (mg)	%CT (base seca)	Massa de mistura (base seca) (mg)	Massa de carbono (mg)	%CI (base seca)	%COT (base seca)
1	26,10	21,89	83,88	1297,01	0,000	0,000	83,88
2	26,59	22,04	82,90	1388,89	0,000	0,000	82,90
3	25,80	21,52	83,40	1519,86	0,000	0,000	83,40
		média	83,39		média	0,000	83,39

B.3– Caraterização aos sólidos resultantes das etapas de gelatina

Nas Tabela B.54, B.55, B.56, poderão ser vistos os resultados experimentais do teor de humidade, cinzas, azoto e proteínas respetivamente aos cristais de gelatina do primeiro método

Tabela B.54- Teor de humidade aos cristais do primeiro método de extração da gelatina

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	25,8455	0,3296	26,0572	0,2117	35,77
2	36,4519	0,3232	36,6546	0,2027	37,28
3	29,3942	0,3306	29,612	0,2178	34,12
				média	35,72

Tabela B.55- Teor de cinzas aos cristais do primeiro método de extração da gelatina

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	25,8455	0,2117	25,9755	0,1300	61,41
2	36,4519	0,2027	36,5784	0,1265	62,41
3	29,3942	0,2178	29,5363	0,1421	65,24
				média	63,02

Tabela B.56- Teor de azoto e de proteínas referentes aos cristais do primeiro método de extração da gelatina

Ensaio	Vgasto (ml)	C HCl (N)	Massa da amostra húmida (g)	Massa da amostra seca (g)	MM Azoto	Teor de Azoto (g Azoto/100 g mistura) (%) (base seca)	Teor de Proteínas (%) (base seca)
Branco	0,29		-			-	-
1	0,33		0,1004	0,0645		0,08	0,46*
2	-	0,09589	0,1067	0,0686	14,007	-	-
3	0,39		0,1103	0,0709		0,19	1,05
4	0,40		0,1061	0,0682		0,22	1,20
5	0,39		0,0984	0,0633		0,21	1,18
média						0,21	1,14

Na Tabela B.57 e B.58, poderão ser vistos os resultados do teor de humidade e cinzas ao sólido final resultante do segundo método de extração de gelatina.

Tabela B.57- Teor de humidade do sólido final resultante do segundo método de extração da gelatina

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa de amostra húmida (g)	Massa do cadinho e amostra seca (g)	Massa de amostra seca (g)	Humidade (%)
1	38,5181	5,0328	40,0357	1,5176	69,85
2	37,6692	5,0200	39,2967	1,6275	67,58 *
3	36,8926	5,0078	38,3507	1,4581	70,88
média					69,44

Tabela B.58- Teor de cinzas do sólido final resultante do segundo método de extração da gelatina

Ensaio	Massa do cadinho (g)	Massa da amostra seca (g)	Massa do cadinho e cinzas (g)	Massa das cinzas (g)	%Cinzas
1	38,5181	0,9838	38,6962	0,1481	9,76
2	37,6692	0,8458	37,8302	0,161	9,89
3	36,8926	0,6111	36,9961	0,1435	9,84
				média	9,83

Anexo C- Cálculos relativos ao Dimensionamento dos Equipamentos

Neste anexo serão apresentados os balanços de massa e de energia e outros dados ou cálculos relativos ao processo para obtenção de farinha. Apresentam-se ainda fichas técnicas de diferentes tipos de equipamentos.

C.1- Ficha técnica dos equipamentos de trituração

Na figura C.1 apresentam-se os dados técnicos dos equipamentos de trituração da marca Antares.



Technical Data

	Antares 1000	Antares 1300	Antares 1600	Antares 1900
Dimensions [mm] and Weights				
Overall dimensions	2770 x 2628 x 2998	3084 x 2628 x 2998	3393 x 2628 x 2998	3701 x 2628 x 2998
Feed opening	1360 x 2486	1668 x 2486	1977 x 2486	3290 x 2486
Shredding area	950 x 2084	1258 x 2084	1567 x 2084	1875 x 2084
Cutting room volume	1,9 m ³	2,5 m ³	3,1 m ³	3,7 m ³
Total weight	6,7 t	7,2 t	8 t	8,8 t
Cutting unit				
Rotor length	950 mm	1258 mm	1567 mm	1875 mm
Rotor diameter	434 mm	434 mm	434 mm	434 mm
Rotor knives	36 pcs	48 pcs	60 pcs	72 pcs
Counter knives	3 pcs	4 pcs	5 pcs	6 pcs
Drive system				
Drive power	1 x 45 kW	1 x 55 kW	1 x 75 kW	1 x 90 kW
Rotor speed	99 rpm	99 rpm	99 rpm	99 rpm

Throughput capacity up to 5 t/h
Output size approx. 10 – 80 mm

Figura C.1- Diferentes tipos de trituradores (Lindner, 2017)

C.2 - Etapa de Cozedura

C.2.1- Cálculo do Volume do Reator

Para o cálculo do volume do Reator considera-se o caudal máximo de entrada de 10 ton/dia, que corresponde ao caudal que sai da etapa de trituração.

Considerando a massa volúmica dos resíduos processados (matéria prima) igual a 600 kg/m^3 (Lindner,2017) calcula-se o volume de matéria-prima a ser processado diariamente, resultando em cerca de $16,7 \text{ m}^3$. Esta operação de cozedura funciona em descontínuo a 65°C e são necessárias 7 h de tempo de cozedura. Se for repartido o volume a tratar por três cargas diárias e considerando a necessidade de injetar vapor direto que também aumenta o volume do reator de cozedura estima-se ser necessário um volume do reator de cerca de 8 m^3 .

C.2.2 - Ficha Técnica do Reator

Na figura C.2 mostra-se alguns dados do reator selecionado para esta etapa de cozedura. Dentro dos disponíveis este é o que se adapta melhor à capacidade calculada anteriormente.

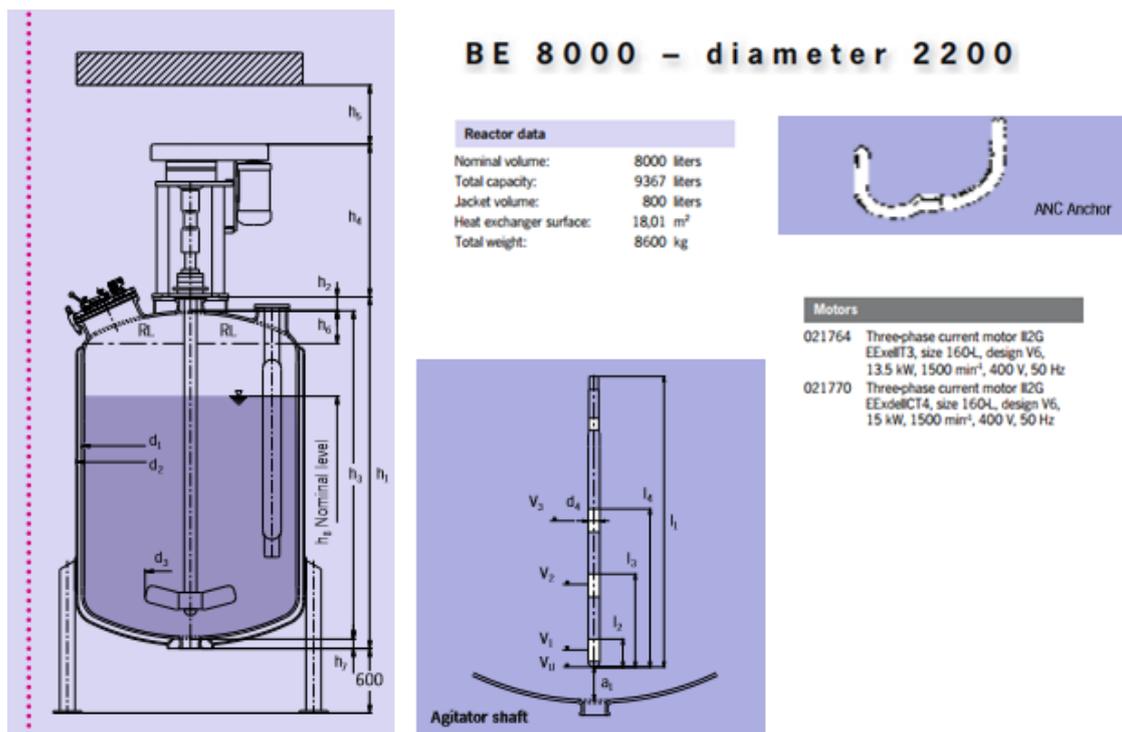


Figura C.2- Dimensões do reator Pfaudler (2017)

C.2.3 - Determinação das Perdas de Calor por Convecção Natural

Neste cálculo foi utilizada uma correlação para o cálculo do coeficiente pelicular de transferência de calor por convecção natural. Este coeficiente depende, entre outros fatores, da geometria (nomeadamente da altura do reator), do número de *Grashof* e do número de *Prandtl* (Neto M.P, Ribeiro A, 2009/2010).

Na literatura é possível encontrar valores de $\frac{g\beta\rho^2}{\mu^2}$ e do número de Prandtl, em função da temperatura, Figuras C.3.

T (°C)	T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (kJ/kg·K)	$\mu \times 10^5$ (Pa·s, or kg/m·s)	k (W/m·K)	N_{Pr}	$\beta \times 10^3$ (1/K)	$g\beta\rho^2/\mu^2$ (1/K·m ³)
-17.8	255.4	1.379	1.0048	1.62	0.02250	0.720	3.92	2.79×10^8
0	273.2	1.293	1.0048	1.72	0.02423	0.715	3.65	2.04×10^8
10.0	283.2	1.246	1.0048	1.78	0.02492	0.713	3.53	1.72×10^8
37.8	311.0	1.137	1.0048	1.90	0.02700	0.705	3.22	1.12×10^8
65.6	338.8	1.043	1.0090	2.03	0.02925	0.702	2.95	0.775×10^8
93.3	366.5	0.964	1.0090	2.15	0.03115	0.694	2.74	0.534×10^8
121.1	394.3	0.895	1.0132	2.27	0.03323	0.692	2.54	0.386×10^8
148.9	422.1	0.838	1.0174	2.37	0.03531	0.689	2.38	0.289×10^8
176.7	449.9	0.785	1.0216	2.50	0.03721	0.687	2.21	0.214×10^8
204.4	477.6	0.740	1.0258	2.60	0.03894	0.686	2.09	0.168×10^8
232.2	505.4	0.700	1.0300	2.71	0.04084	0.684	1.98	0.130×10^8
260.0	533.2	0.662	1.0341	2.80	0.04258	0.680	1.87	0.104×10^8

Figura C.3-Valores de $(g\beta\rho^2)/\mu^2$ e d Prandtl em função da temperatura para o ar a 1atm Fonte National Bureau of Standards, Cucular 461 C,1947;564,1995:NBS-NACA,Tables of thermal Properties of Gases 1949; F. G. Keyes, Trans A.S.M.E,73,590,597(195); 74, 1303(1952); D.D. Wagman, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Washington D.C.: National Bureau of Standards, 1953

Considerando que a temperatura da superfície externa das paredes do reator depois do isolamento é cerca de 40°C e que a temperatura do ar é em média de 17°C pode-se calcular uma temperatura média de cerca de 28,5°C.

Para este valor de 28,5° C obtém-se o valor do parâmetro $\frac{g\beta\rho^2}{\mu^2} = 1,31 \times 10^8 \frac{1}{K.m^3}$ e o valor do número $Pr = 0,710$.

As especificações do reator selecionado indicam uma altura do reator de 3 metros pelo que o número de $Gr = 1,31 \times 10^8 \times 3^3 \times (40 - 17) = 8,14 \times 10^{10}$ e $Gr \times Pr = 1,38 \times 10^{10}$.

Com base na figura C.4 é possível determinar o valor do coeficiente pelicular de transferência de calor, conhecendo a variação da temperatura e o produto entre os números de Gr e Pr, anteriormente calculado.

Geometria	Gr Pr	Equações	
		h (Btu/(h ft ² °F)) L ou D (ft) ΔT (°F)	h (W/(m ² K)) L ou D (m) ΔT (K)
Placas e tubos verticais	$10^4 - 10^9$	$h = 0,28(\Delta T/L)^{1/4}$	$h = 1,37 (\Delta T/L)^{1/4}$
	$> 10^9$	$h = 0,18(\Delta T)^{1/3}$	$h = 1,24 (\Delta T)^{1/3}$
	$10^3 - 10^9$	$h = 0,27(\Delta T/D)^{1/4}$	$h = 1,32(\Delta T/D)^{1/4}$
	$> 10^9$	$h = 0,18(\Delta T)^{1/3}$	$h = 1,24 (\Delta T)^{1/3}$
Placas horizontais: com a superfície superior aquecida ou a superfície inferior arrefecida	$10^5 - 2 \times 10^7$	$h = 0,27(\Delta T/L)^{1/4}$	$h = 1,32(\Delta T/L)^{1/4}$
	$2 \times 10^7 - 3 \times 10^{10}$	$h = 0,22(\Delta T)^{1/3}$	$h = 1,52 (\Delta T)^{1/3}$
Placas horizontais: com a superfície superior aquecida ou a superfície inferior arrefecida	$3 \times 10^4 - 3 \times 10^{10}$	$h = 0,12(\Delta T/L)^{1/4}$	$h = 0,59(\Delta T/L)^{1/4}$

Figura C.4 -Correlações empíricas para cálculo de h em convecção natural para ar a 1 atm [Geankoplis, C.J 1993].

Considerando a geometria do reator semelhante à geometria designada por tubos (ou cilindros) verticais seleciona-se a equação C.1.

$$h_p = 1,24 \times (\Delta T)^{1/3} \text{ (equação C.1)}$$

Assim o coeficiente pelicular de transferência de calor (h_p) é de $3,5 \frac{W}{m^2 \cdot K}$. Este cálculo foi também feito usando as correlações empíricas para cilindros verticais sugeridas para convecção livre em fluidos externos (Frank P. Incropera & David P. de Witt, 2009) em que se verificou a condição geométrica dada pela equação C.2.

$$\frac{D_c}{L_c} \geq \frac{35}{Gr^{1/4}} \text{ (equação C.2)}$$

Para este cálculo obteve-se um valor idêntico para coeficiente pelicular de transferência de calor.

Para se calcular o fluxo de calor perdido por este reator utiliza-se a equação de transferência de calor por convecção (equação C.3), em que h_p corresponde ao coeficiente pelicular de transferência de calor por convecção, A corresponde à área de transferência de calor (ou seja a área lateral do reator) e $(T_s - T_{ar})$ a diferença de temperaturas entre a superfície e o ar ambiente.

$$Q_p = h_p \times A \times (T_s - T_{ar}) \text{ (equação C.3)}$$

$$Q_p = hc \times 2 \times \pi \times r \times h \times (T_s - T_{ar}) = 3,5 \times 2 \times \pi \times 1,1 \times 3 \times (40 - 17) = 1,7 \text{ kJ/s}$$

C.2.4 - Determinação do caudal de vapor a injetar por carga

Para o cálculo do caudal vapor que é necessário injetar no reator de cozedura realiza-se um balanço de energia. Este balanço de energia considera genericamente o calor necessário para aquecer a mistura de resíduos desde 25°C a 65°C (para garantir uma boa cozedura) e o calor perdido por convecção natural pelas paredes laterais do reator, desprezando assim o calor de reação que ocorre no reator.

Os dados do balanço de energia do reator de cozedura encontram-se na Tabela C.1

Tabela C.1- Valores usados no balanço de energia do reator de cozedura

Fluido quente (vapor a injetar)	
Temperatura (°C)	170
λ (170°C) (kJ/kg)	2047,9
Matéria-prima, mistura de resíduos de atum triturados	
C_p resíduos (kJ/kg K)	3,6
Caudal de resíduos (ton/ carga)	10/3
Temperatura Inicial (°C)	25
Temperatura Final (°C)	65

Apresenta-se de seguida os cálculos efetuados da necessidade de vapor que deve ser injetada no reator em cada carga para permitir a cozedura da mistura de resíduos de atum. Sendo a equação C.4 o cálculo do calor recebido pelo fluido frio (mistura de resíduos de atum) em cada carga e C.5 o cálculo do calor total que é necessário fornecer pelo fluido quente (vapor a 170°C) em cada carga. A equação C.6 permite calcular a quantidade de vapor necessária.

$$Q_f = (\dot{m}_{residuos} * c_{p_{residuos}}) \times (T_{final} - T_{inicial}) \quad (\text{equação C.4})$$

$$Q_f = \left(\frac{10}{3} * 3,6\right) \times (65 - 25) = 480\,000 \frac{kJ}{carga}$$

$$Q_t = Q_f + Q_p \quad (\text{equação C.5})$$

$$Q_t = 480\,000 + 1,7 * 7 * 3600 = 522\,840 \frac{kJ}{carga}$$

$$Q_t = \dot{m}_{vapor} * \lambda_{170^\circ C} \quad (\text{equação C.6})$$

Desta forma calcula-se a quantidade de vapor saturado (7,92 atm, T=170 °C) a injetar em cada carga do reator com um excesso de 30%.

$$\dot{m}_{vapor} = \frac{522\,840}{2047,4} * 1,3 = 332 \frac{kg \text{ de vapor}}{carga}$$

C.2.5 - Seleção do agitador e cálculo da potência de agitação necessária

Para esta seleção considera-se que a matéria a ser processada no reator de cozedura tem uma elevada concentração de sólidos e também uma elevada viscosidade, que se estimou por comparação com matérias semelhantes em 10^2 Pa.s. Para este tipo de misturas é usual escolher agitadores tipo âncora, que conseguem movimentar as suspensões em fluxo laminar com velocidades de agitação lentas entre 5 e 60 rpm. A correlação para o cálculo do número de potência usada no tipo de âncora plana é dada pela expressão da equação C.7 se o número de Reynolds for menor que 100 (Ho, F.C. and Kwong, 1973).

$$N_p = 215 \times (N_{Re})^{-0,955} \quad (\text{equação C.7})$$

Agitadores tipo âncoras tem normalmente uma dimensão próxima do diâmetro do tanque ($D_a/D_t=0,9$) para permitir raspar a mistura das paredes internas do tanque. Sendo o diâmetro interno do tanque (D_t) (reator) escolhido de 2,2 m o diâmetro da âncora (D_a) deverá ser de 1,98 m. A haste tipo âncora deverá ainda cumprir os parâmetros de dimensão $W/D_t=0,1$ e $C/D_t=0,05$ para que a equação C.7 seja válida. Sendo como já se referiu $D_t=2,2$ m então a altura das pás de agitação (W) será de 0,22 m e a distância livre entre o fundo do tanque e a âncora (C) de 0,11 m.

Considerando que a massa volúmica da mistura existente no interior do reator não alterou significativamente após a injeção de vapor pode usar-se o valor anteriormente definido igual a 600 kg/m^3 . O número de Reynolds da agitação é calculado pela equação C.8 (Ho, F.C. and Kwong, 1973).

$$N_{Re} = \frac{\rho N D a^2}{\mu} \quad (\text{equação C.8})$$

Usando um valor para a velocidade de agitação, N , de cerca de 10 rpm e uma viscosidade $\mu = 100$ Pa.s obtém-se o número de Reynolds de 3,9 (< 100). Substituindo na equação C.7 o número de Potência é cerca de 58.

O cálculo da Potência necessária é dado pela expressão da equação C.9 (Ho, F.C. and Kwong, 1973).

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D a^5} \quad (\text{equação C.9})$$

Substituindo pelos dados anteriormente calculados, a Potência necessária é de cerca de 4,9 kW e a potência útil de 6,2 kW se for considerada uma eficiência de 80%. Desta forma selecionou-se o motor de agitação 021764 (ver figura C.2) com 13,5 kW.

C.3 - Etapa de Prensagem

C.3.1 - Balanço de massa à etapa de Prensagem

Considerando o produto obtido na etapa de cozedura a um caudal mássico de cerca de 11 ton/dia com 70% de matéria líquida e que se pretende reduzir esse valor

para 35% de matéria líquida obtém-se os caudais das correntes de entrada e de saída da prensa que estão apresentados na tabela C.2.

Tabela C.2- Caudais das correntes envolvidas na etapa de prensagem

	Corrente de entrada	Matéria líquida retirada	Corrente Final
Massa de sólidos (kg/dia)	3300	-	3300
Água e Óleo (kg/dia)	7700	5924	1776*
Massa Total (kg/dia)	11000	5924	5076

$$*Humidade\ final(\%) = \frac{\text{massa de água final}}{\text{massa de água final} + \text{massa de sólidos}} \times 100 \text{ (equação C.10)}$$

$$35(\%) = \frac{\text{massa de água final}}{\text{massa de água final} + 3300} \leftrightarrow$$

$$\text{massa de água final} = 1776 \text{ kg/dia}$$

C.3.2 - Ficha técnica da Prensa Parafuso

Na tabela C.3 mostra-se alguns dados da prensa selecionada para esta etapa de prensagem. Dentro das disponíveis esta é a que se ajusta melhor à capacidade estimada anterior.

Tabela C.3 -Caraterísticas técnicas da prensa de parafuso selecionada adaptado de Zumex Food Engineering (2017)

Caraterísticas Técnicas	
Capacidade	3500-5000 kg/h de matéria-prima(casca)
Dimensões (comprimento x largura x altura)	2676x1083x1729 mm
Velocidade Variável	28 a 70 rpm
Parafuso sem fim	Aço inoxidável
Diâmetro interno	160-220 mm
Motor de engrenagem elétrica	75 kW
Mangas filtrantes	2,5 mm perfuração padrão
Fabricado inteiramente com aço inoxidável	AISI 204

C.4 - Etapa de Secagem

C.4.1 - Determinação do caudal de ar seco

Para este cálculo considerou-se as seguintes condições do ar:

- Humidade específica do ar à entrada do pré-aquecedor (temperatura de 17 °C e humidade relativa de 77%) Ponto 1: $Humidade = 0,0095 \frac{g H_2O}{g ar seco}$
- Humidade específica do ar à saída do pré-aquecedor e entrada no secador (temperatura de 52°C e humidade relativa de 12%) Ponto 2: $Humidade = 0,0095 \frac{g H_2O}{g ar seco}$
- Humidade do ar à saída do secador (temperatura de 30°C e humidade relativa de cerca de 70 %) Ponto 4: $Humidade = 0,019 \frac{g H_2O}{g ar seco}$

Na Figura C.5 encontra-se representado os pontos de entrada e saída do secador.

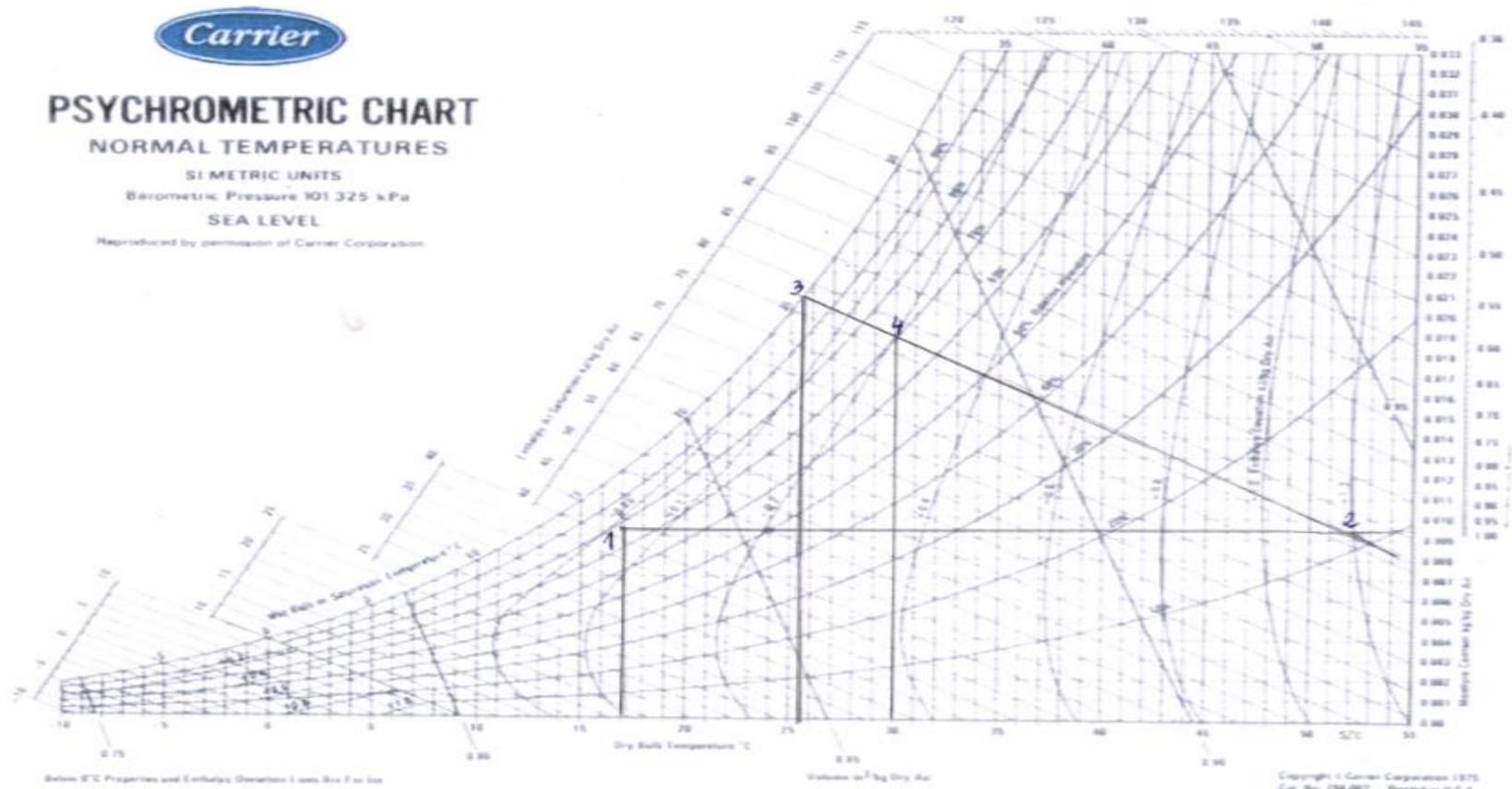


Figura C.5- Humidades à entrada e saída do secador

Na tabela C.4 apresentam-se os caudais da corrente sólida, antes e após o secador.

Tabela C.4- Caudais de água, sólido seco e sólido total antes e após o secador

	Corrente de entrada	Corrente de saída
Massa de sólido seco (kg/dia)	3300	3300
Massa de água (kg/dia)	1776	122*
Massa total (kg/dia)	5076	3422
Humidade do sólido (base seca)	53,8%	3,7%

$$\text{Humidade final em base seca (\%)} = \frac{\text{massa de água final}}{\text{massa de sólidos}} \times 100 \leftrightarrow (\text{equação C.11})$$

$$3,7(\%) = \frac{\text{massa de água final}}{3300} \leftrightarrow$$

$$\text{massa de água final} = 122 \text{ kg/dia}$$

Pelo balanço de massa à água em base seca, no secador, calcula-se o caudal de ar seco necessário.

$$\begin{aligned} \dot{m}_{ar} \times h_2 + h_{\text{sólido entrada (base seca)}} \times \dot{m}_{\text{sólido seco}} \\ = h_{\text{sólido saída (base seca)}} \times \dot{m}_{\text{sólido seco}} + \dot{m}_{ar} \times h_4 \end{aligned}$$

Deste balanço resulta um caudal de ar seco de cerca de 174378 kg/dia.

C.4.2 - Cálculo do caudal de vapor necessário para o pré-aquecimento do ar

Na tabela C.5 apresentam-se os caudais de água e ar seco presentes na corrente de ar que entra e que sai do secador.

Tabela C.5- Caudais de água e de ar seco na etapa de secagem

	Corrente de ar à entrada	Corrente de ar à saída
Massa de ar seco (kg/dia)	174378	174378
Massa de água (kg/dia)	1657	3313
Massa Total (kg/dia)	176035	177691
Humidade do ar (kg de água/kg ar seco)	0,0095	0,019

Pelo balanço de energia ao pré aquecedor determinar-se o caudal de vapor saturado (7,92 atm) necessário para o pré-aquecimento do ar desde a temperatura ambiente 17°C até a temperatura a que o ar entra no secador, 52°C.

$$\dot{m}_{vapor} \times \lambda_{170^{\circ}\text{C}} = \dot{m}_{ar\ seco} \times (H_{ar\ saída} - H_{ar\ entrada})$$

$$\dot{m}_{vapor} \times 2047,9 = 174378 \times 35,74$$

$$\dot{m}_{vapor} = 3043 \frac{\text{kg}}{\text{dia}}$$

Sendo que:

$$H_{ar} = \left((C_{P\ ar\ seco} + h \times C_{pvapor}) \times 4,18 (T - T_{referência}) \right) + h \times \lambda_{0^{\circ}\text{C}}$$

Com $C_{P\ ar\ seco}$ e $C_{P\ ar\ seco}$ em kcal/(kg K); h kg de água/kg de ar seco; T em K e $\lambda_{0^{\circ}\text{C}}$ em kJ/Kg.

$$H_{ar\ saída} = \left(\left(0,24 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kg K}} \right) + 0,0095 \left(\frac{\text{kg vapor}}{\text{kg ar seco}} \right) \times 0,45 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kg K}} \right) \right) \times 4,18 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \right) (52 - 0) \right) + 0,0095 \left(\frac{\text{kg vapor}}{\text{kg ar seco}} \right) \times 2501 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = 76,86 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$H_{ar\ entrada} = \left(\left(0,24 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kg K}} \right) + 0,0095 \left(\frac{\text{kg vapor}}{\text{kg ar seco}} \right) \times 0,45 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{kg K}} \right) \right) \times 4,18 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kcal}} \right) (17 - 0) \right) + 0,0095 \left(\frac{\text{kg vapor}}{\text{kg ar seco}} \right) \times 2501 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) = 41,12 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

C.4.3 - Cálculo do volume do secador de tambor rotativo

Como foi referido anteriormente optou-se por utilizar um secador rotativo adaptado, ou seja, como o mercado não tem soluções que se adaptem às condições decidiu-se calcular um volume estimado para o secador escolhido (rotativo).

Para isso começou-se inicialmente por calcular o tempo de residência através da equação C.11 (Friedman & Marshall, 1949) citado por Perry & Green, 1997, que propuseram uma correlação empírica que atualmente é uma das mais utilizadas.

$$\bar{t} = L_s \left(\frac{0,344}{\alpha N_r^{0,9} D_s} \pm \frac{0,6085G}{\dot{m}_s d_p^{0,5}} \right) \text{ (equação C.11)}$$

Onde, \dot{m}_s é o caudal mássico de material sólido alimentado [kg/min]; d_p é o diâmetro das partículas [μm]; L_s é o comprimento do secador [m]; N_r é a velocidade de rotação [rpm]; D é o diâmetro do secador [m]; G é o caudal de gás (ar) em m^3/min e α é a inclinação do secador [rad].

Para esta determinação assumiu-se que o diâmetro das partículas é de 2 mm (2000 μm), o caudal de ar alimentado é de 176035 kg/dia (111 m^3/min), o caudal de sólido alimentado ao secador é de 5076 kg/dia (3,5 kg/min). Relativamente à velocidade

de rotação e à inclinação foram calculados valores médios dos citados por Zhi-Gang Huang, et al. 2015. Para a velocidade de rotação obteve-se 5 rpm e para a inclinação do secador cerca de 0,035 rad (2°).

Fernandes, 2008 refere para secadores rotativos diâmetros característicos entre 0,3 a 3 metros. O comprimento do secador surge associado ao seu diâmetro, para secadores industriais a razão do comprimento/diâmetro mais eficiente situa-se entre 4 e 10 (Perry & Green, 1997).

O volume que o material sólido ocupa dentro do secador pode ser calculado pela equação C.12, em que v_s é o caudal volumétrico de sólidos a secar (ou seja 0,006 m³/min).

$$V_{ef} = \bar{\tau} \times v_s \text{ (equação C.12)}$$

Por último, Mujumdar, 2006 refere que o volume do secador preenchido por material sólido durante a operação de secagem é geralmente 10 a 15% do volume interno do tambor rotativo. Utilizando a ferramenta solver do Excel minimizou-se a função do tempo de residência, dada pela equação C.11, variando o comprimento e o diâmetro do secador. Neste cálculo foram utilizados os dados e as restrições acima mencionados.

Segundo a ferramenta solver o diâmetro do secador deve ser de 0,5 m, o comprimento de 2 m, resultando um tempo de residência de 9,84 min. Nestas condições o volume do secador é de 0,39 m³ e o volume preenchido pelos sólidos de 0,059 m³. Verifica-se que a razão do comprimento pelo diâmetro do secador é de 4 (dentro da gama sugerida por Perry & Green, 1997) e a razão entre o volume preenchido pelos sólidos e o volume do secador é de 15% (também dentro dos valores sugeridos).

C.5 - Etapa de moagem - Ficha técnica de vários modelos de moinhos

Na figura C.6 mostra-se alguns dados de moinhos selecionados para esta etapa de moagem. Dentro dos disponíveis o modelo GJ-450 é o mais indicado com a capacidade entre 100-600 kg/h.

Technical Data	GJ-250	GJ-350	GJ-450	GJ-650
Capacity	30-150	50-300	100-600	200-1000
Size of input granules(mm)	<5	<5	<5	<5
Crushing fineness(mesh)	20-120	20-120	20-120	20-120
Main Motor (KW)	4/5.5	7.5/11	11/15	22/30
Overall Size L×W×H	1200×700×2000	1300×800×2100	1400×900×2300	1600×1100×2500
Power supply	220v/380v;50-60hz	220v/380v;50-60hz	220v/380v;50-60hz	220v/380v;50-60hz
Machine weight	300	600	900	1200

Figura C.6- Ficha técnica dos vários modelos de moinhos de martelo (Sainty Co (2017))

C.6 - Cálculo das Utilidades Necessárias

C.6.1 - Cálculo da Quantidade de Biomassa Necessária

O aproveitamento dos resíduos de peixe para queima tem como objetivo a produção de vapor necessária para os processos, nomeadamente para a etapa de cozedura e secagem como foi referido anteriormente sem precisar por isso de um combustível de origem fóssil.

Tendo em conta as características de uma caldeira para queima de biomassa, admite-se valores de eficiência entre os 60 e os 80%. Necessita-se de cerca de 4 ton/dia (1 ton/dia para injetar no reator e 3 ton/dia para o pré-aquecimento do ar ao secador) de vapor saturado a 7,92 atm cuja temperatura de saturação é cerca de 170°C. É possível determinar a energia térmica, isto é, o calor que é necessário fornecer à água de alimentação da caldeira para obter o vapor nestas condições usando a equação C.13.

$$\text{Calor} = (\dot{m}_{\text{vapor necessário}}) \times (H_{\text{vapor saturado a } 170^{\circ}\text{C}} - h_{L \text{ a } 50^{\circ}\text{C}}) \text{ (equação C.13)}$$

Sendo que:

$$H_{\text{vapor saturado a } 170^{\circ}\text{C}} = 2767,1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$h_{L \text{ a } 50^{\circ}\text{C}} = c_p \text{ água} \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \times T_{\text{água}} \text{ K} = 4,18 \times 50 = 209 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Assumindo que a temperatura da água à entrada da caldeira é de 50°C (valor estipulado pela média da água alimentada e dos condensados que retornam à caldeira) o resultado deste cálculo é de 426350 kJ/h. Considerando uma eficiência de 70 % calcula-se a massa de combustível necessária pela equação C.14. Para este cálculo considerou-se o PCI do combustível previamente seco em cerca de 16720 (kJ/kg) (Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM, 2012).

$$\text{Calor libertada pela combustão} = \dot{m}_{\text{combustível}} \times \text{PCI} \text{ (equação C.14)}$$

$$\frac{426350}{0,7} = \dot{m}_{\text{combustível}} \times 16720$$

Obtém-se um caudal de combustível seco a utilizar de 874,27 kg/dia.

C.6.2 - Cálculo da Eletricidade

Para o cálculo da eletricidade gasta é necessário saber os gastos energéticos com todos equipamentos (processuais e outros), iluminação, etc. Para este cálculo determinou-se apenas os gastos energéticos elétricos associados aos equipamentos do processo que foram selecionados (triturador, reator, prensa e moinho), não se considerou a energia elétrica gasta no secador para acionar o movimento rotativo do tambor uma vez que este equipamento não foi selecionado.

A potência do **triturador** é de cerca de 45 kW e esta trabalha 30 dias por mês e quatro horas por dia.

$$\text{Consumo de energia no Triturador} = 45 \text{ kW} \times 30 \frac{\text{dias}}{\text{mês}} \times 4 \frac{\text{horas}}{\text{dia}} = 5400 \frac{\text{kWh}}{\text{mês}}$$

A potência do motor de agitação do **reator** é de cerca de 13,5 kW e este trabalha 30 dias por mês, 3 cargas por dia e 7 horas por carga.

$$\text{Consumo de energia no Reator} = 13,5 \text{ kW} \times 30 \frac{\text{dias}}{\text{mês}} \times 7 \frac{\text{hora}}{\text{carga}} \times 3 \frac{\text{cargas}}{\text{dia}} = 8505 \frac{\text{kWh}}{\text{mês}}$$

A potência da **prensa** de parafuso é de cerca de 75 kW e este trabalha 30 dias por mês e 3 horas por dia.

$$\text{Consumo de energia na Prensa} = 75 \text{ kW} \times 30 \frac{\text{dias}}{\text{mês}} \times 3 \frac{\text{hora}}{\text{dia}} = 6750 \frac{\text{kWh}}{\text{mês}}$$

A potência do **moinho** é de cerca de 13 kW e este trabalha 30 dias por mês e 7 horas por dia.

$$\text{Consumo de energia no moinho} = 13 \text{ kW} \times 30 \frac{\text{dias}}{\text{mês}} \times 7 \frac{\text{hora}}{\text{dia}} = 2730 \frac{\text{kWh}}{\text{mês}}$$

A potência teórica do **ventilador** usado no movimento do fluxo de ar no processo de secagem pode estimar-se através dum cálculo simplificado pela equação C.17.

$$\text{Potência teórica}(P) = \dot{m}_{ar} \times \Delta P_{ar} \times g \times \rho_{ar} \text{ (equação C.17)}$$

$$\rho_{ar} \times \Delta P_{ar} = \rho_{\text{água}} \times \Delta P_{\text{água}}$$

Sendo que:

$$g - \text{aceleração da gravidade} \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$\dot{m}_{ar} - \text{caudal mássico de ar} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$\Delta P - \text{Queda de Pressão (m)}$$

$$\rho_{ar} (17^\circ\text{C}) - \text{massa específica do ar} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\Delta P_{ar} = \frac{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{1,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \times 0,5 m_{H_2O} = 416,67 \text{ m Ar}$$

$$\text{Potência teórica}(P) = 1,83 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times 416,67 \text{ m Ar} \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times 1,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 8,9 \text{ kW}$$

Assim, a potência real do ventilador será o valor teórico afetado de um rendimento que se estima em 70% e que dá 12,7 kW

Para esta potência e sabendo que o secador trabalha 30 dias por mês e 24 horas por dia, o consumo de energia no ventilador é:

$$\text{Consumo de energia no ventilador} = 12,7 \text{ kW} \times 30 \frac{\text{dias}}{\text{mês}} \times 24 \frac{\text{hora}}{\text{dia}} = 9144 \frac{\text{kWh}}{\text{mês}}$$

Considerando apenas estes equipamentos, o consumo mensal de energia elétrica é de 32529 kWh/mês. Assumindo mais 50% para iluminação e outros ter-se-á um consumo global mensal cerca de 48793,5 kWh/mês.