

(11) **Número de Publicação:** PT 90762 B

(51) **Classificação Internacional:** (Ed. 5)
A23B004/16 A

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito:	1989.06.06	(73) Titular(es):
(30) Prioridade:	1988.06.07 US 203415	L'AIR LIQUIDE,SA P.L.ET L'EXP.DES P.GEORGES CLAUDE 75, QUAI D'ORSAY 75007 PARIS FR LIQUID AIR CORPORATION CALIFORNIA PLAZA 2121, NORTH CALIFORNIA BLD WALNUT CREEK CA 9A 596 US
(43) Data de publicação do pedido:	1989.12.29	(72) Inventor(es):
(45) Data e BPI da concessão:	09/94 1994.09.15	PASCAL SCHVESTER FR RICHARD SAUNDERS FR
(54) Epígrafe:	PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO PARA CONSERVAÇÃO DE PEIXE E DE MARISCOS FRESCOS E PROCESSO DE CONSERVAÇÃO	(74) Mandatário(s): JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA PT

(57) **Resumo:**

[Fig.]

**DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO**

N.º 90 762

REQUERENTE: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAU
DE, francesa, industrial e comercial, como se
de em 75, Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex
07, França e de LIQUI AIR CORPORATION, norte-
americana, industrial e comercial, estabele-
cida em 445 E.Ohio 2109 Chicago, II 60611 ,
Estados Unidos da América.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSI
ÇÃO PARA CONSERVAÇÃO DE PEIXE E DE MARISCOS
FRESCOS E PROCESSO DE CONSERVAÇÃO "

INVENTORES: Pascal Schvester e Richard Saunders

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América, em 07 de Ju
nho de 1988, sob o nº 07/203,415.

Descrição referente à patente de invenção de L' AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L' ÉTUDE ET L' EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE, francesa, industrial e comercial, com sede em 75, Quai d' Orsay, 75321 Paris Cedex 07, França e de LIQUID AIR CORPORATION, norte-americana, industrial e comercial, estabelecida em 445 E. Ohio 2109 Chicago, IL 60611, Estados Unidos da América, (inventores: Pascal Schvester e Richard Saunders, residentes na França), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO PARA CONSERVAÇÃO DE PEIXE E DE MARISCOS FRESCOS E PROCESSO DE CONSERVAÇÃO".

DESCRIÇÃO

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A prática industrial habitual da pesca de peixe ou de apanha de mariscos consiste em colocá-los a bordo do barco de pesca ondese procede ou não ao tratamento ulterior da colheita. Na maior parte dos casos, os barcos de pesca fazem campanhas durante as quais permanecem no mar cinco ou mais dias; é por isso que se torna necessário tratar o pescado logo que possível para evitar a sua alteração. Isto aplica-se sobretudo na pesca dos primeiros dias da campanha. Uma prática cor-

rente consiste em armazenar os produtos da pesca num espaço refrigerado, misturados com uma quantidade equivalente de gelo par tido. De regresso ao porto, o pescado é vendido sob a forma de produto fresco ou é essencialmente tratado de diferentes maneiras, como seja em conservas, fumado ou congelado.

A partir do momento em que os produtos pescados saem do seu meio natural (água do mar), começam os processos de degradação. As principais fontes de degradação do peixe e dos mariscos são as reacções químicas e bacteriológicas. A contaminação bacteriana tem numerosas origens. Ela provem em parte do ar ambiente, contudo as operações de manipulação, de limpeza e de armazenagem são os principais factores responsáveis pela contaminação do produto. Vivendo no seu meio natural, as partes comestíveis dos peixes e dos mariscos têm um nível de contaminação extremamente baixo (inferior a 10 germes/g). Não é contudo raro constatar que este nível sobe para 10^4 ou mais germes/g, após a passagem do produto por todas as fases do tratamento. Quanto maior for a taxa inicial de contaminação, mais rápida será a deterioração do produto, e, no final, uma parte da pesca tem de ser destruída na sequência da perda do seu valor comercial.

Durante muito tempo, sugeriu-se o prolongamento da duração de conservação dos mariscos ou de peixe fresco condicionando estes produtos numa atmosfera modificada, a fim de limitar o desenvolvimento microbiano. Também foi igualmente proposta a utilização de atmosferas enriquecidas em ou mesmo puras de CO_2 . Pelas patentes US 3 851 030 e 3 930 040 e a patente francesa 81/20784 sabe-se que se podem utilizar misturas binárias ou ternárias de N_2 e de CO_2 , O_2/CO_2 ou $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2$, sob pressões parciais nas proporções de 50% de N_2 /50% de CO_2 ou de 30% de N_2 /70% de CO_2 ou de 20% de O_2 /80% de CO_2 . Estas composições são adequadas e eficazes para prolongar a duração de conservação destes produtos. O CO_2 tem um efeito inibidor sobre um grande número de germes microbianos e uma boa solubilidade nos produtos gordos e húmidos. É por isso que ele se tornou numa necessidade fundamental nas técnicas de embalagem sob gás de o utilizar sob uma pressão parcial o mais elevada possível no interior da embal-

lagem. Contudo, para os produtos húmidos como os mariscos e o peixe, as pressões parciais de CO_2 superiores a 70% têm tendência para acidificar o produto. Constatou-se igualmente um efeito de descoloração do produto, a qual é devida às pressões parciais elevadas do CO_2 . Por outro lado demonstrou-se que o CO_2 não tem efeito inibidor sobre o crescimento de germes estritamente anaeróbicos como o clostridium.

Poderão, contudo, os peixes e os mariscos frescos serem naturalmente contaminados pelos esporos do clostridium botulinum. Nas condições estritamente anaeróbicas, estes esporos são susceptíveis de germinar e de produzir uma proteína tóxica que é extremamente perigosa para o ser humano. O risco de desenvolvimento é particularmente elevado quando a temperatura de armazenagem ultrapassa 4° C. Esta temperatura tem sido sempre um parâmetro difícil de controlar ao longo da cadeia de distribuição do produto, e torna-se absolutamente necessário evitar o desenvolvimento desta bactéria em caso de subida acidental da temperatura. A introdução de oxigénio no interior do recipiente ou da embalagem é um método reconhecido e aceite para evitar o desenvolvimento do clostridium e uma pressão parcial de O_2 pelo menos 5% é portanto geralmente aconselhada para a formulação final da mistura gasosa. Eventualmente utiliza-se o azoto como gás complementar dadas as suas capacidades de enchimento de volume ou de diluição; ele não é eficaz relativamente ao controlo do desenvolvimento microbiano.

Servindo-se de diferentes combinações de gás hoje disponíveis para o condicionamento de mariscos ou de peixe, pode-se prolongar a sua duração de conservação de 32 dias (ar) a 8 dias (gás). Os produtos que têm um baixo nível de contaminação inicial e um fraco teor em gordura poderão ter uma duração de conservação aumentada para 12-15 dias. Tendo em conta, todavia, a duração das campanhas de pesca, do tempo de transporte necessário à distribuição do produto e da duração da armazenagem no distribuidor, uma duração de conservação de 15 dias é o período mínimo exigido para uma venda eficaz de mariscos ou de produtos de peixe fresco.

•

RESUMO DA INVENÇÃO

De acordo com a invenção, utiliza-se uma mistura gasosa contendo dióxido de carbono com uma pressão parcial de 50 a 68%, oxigénio com uma pressão parcial de 5 a 20% e árgon com uma pressão parcial de 27 a 45%. Estas misturas gasosas prolongam a duração de conservação do marisco e do peixe de 15 a 21 dias a uma temperatura de armazenagem de cerca de 4° C, para uma contaminação dos produtos de peixe considerados que não ultrapasse 10^4 germes/g no marisco e no peixe.

Estas misturas gasosas retardam as reacções enzimáticas e/ou o desenvolvimento microbiológico no interior e/ou à superfície dos produtos de peixe e dos mariscos referidos.

Uma temperatura de armazenagem de cerca de 4° C significa de preferência que esta temperatura vai de 4° C + 1° C a 4° C - 3° C, quer dizer que ela varia entre 5° C e 1° C. Para os produtos salgados, esta temperatura poderá ser inferior.

De acordo com uma realização preferida da invenção, as gamas de pressão situam-se respectivamente entre 50% e 65% para o CO₂, entre 10% e 20% para o oxigénio e entre 30% e 40% para o árgon (para aproximadamente a mesma temperatura e a mesma contaminação bacteriológica). De acordo com outra realização preferida da invenção verificou-se inesperadamente que uma mistura gasosa constituída por cerca de 30% de árgon, 50% de CO₂ e 20% de oxigénio (pressões parciais) prolonga o período de conservação dos mariscos ou de peixe para além de 21 dias sem atingir o nível tolerável de contaminação (10^4 germes/g de mariscos ou peixe).

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

Outras particularidades da invenção serão claramente evidenciadas nos exemplos e quadros seguintes, escolhidos como ilustração, bem como nas reivindicações.

EXEMPLOS 1 a 3

Escolheram-se pedaços de peixe e camarões para realizar os exemplos comparativos seguintes. Condicionaram-se estes produtos num recipiente impermeável aos gases a uma pressão quase atmosférica aplicando a técnica do vazio compensado ou a técnica da purga com gás, sendo o recipiente em questão também termo-soldado para evitar, em grande parte, qualquer contaminação a partir da atmosfera exterior que rodeia o recipiente em questão. Estes produtos embalados foram armazenados a uma temperatura de 4° C em atmosferas de ar (exemplo 1), de 30% de N₂, 50% de CO₂ e 20% de O₂ (exemplo 2), sendo os dois exemplos efectuados de acordo com as regras da arte, e 20% de árgon, 50% de CO₂ e 20% de O₂ (exemplo 3) de acordo com a invenção. Os resultados obtidos de acordo com o tipo de contaminação característica após 7, 14 e 21 dias de armazenagem são apresentados no quadro 1 seguinte.

QUADRO 1

Tipo de contaminação		Estafilococos	Pseudomonas	Total de bactérias mesófilas	Total de bactérias anaeróbicas	Lactobacilos	Total de germes/g no produto
0	Ar	2,1	3,7	4,6	2,2	2,2	2,5
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,1	3,7	4,6	2,2	2,2	2,5
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,1	3,7	4,6	2,2	2,2	2,5
	Ar	1,9	5,9	7,1	3,0	3,0	2,9
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,5	2,9	3,5	3,0	3,0	2,8
	30% N ₂ , 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,4	2,9	3,0	3,5	3,5	2,0
7 dias	Ar	4	5,9	7,0	4,3	4,3	4,5
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,2	3,0	3,7	2,8	2,8	3,0
	30% N ₂ , 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,7	3,9	4,3	3,8	3,8	3,6
	Ar	3	5,7	6,8	6,4	6,4	7
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,7	3,2	3,7	3,3	3,3	3,6
	30% N ₂ , 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,5	3,9	5,0	3,9	3,9	4,0
14 dias	Ar	4	5,9	7,0	4,3	4,3	4,5
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,2	3,0	3,7	2,8	2,8	3,0
	30% N ₂ , 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,7	3,9	4,3	3,8	3,8	3,6
	Ar	3	5,7	6,8	6,4	6,4	7
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,7	3,2	3,7	3,3	3,3	3,6
	30% N ₂ , 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,5	3,9	5,0	3,9	3,9	4,0
21 dias	Ar	3	5,7	6,8	6,4	6,4	7
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,7	3,2	3,7	3,3	3,3	3,6
	30% N ₂ , 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,5	3,9	5,0	3,9	3,9	4,0
	Ar	3	5,7	6,8	6,4	6,4	7
	30% Ar, 50% CO ₂ , 20% O ₂	1,7	3,2	3,7	3,3	3,3	3,6
	30% N ₂ , 50% CO ₂ , 20% O ₂	2,5	3,9	5,0	3,9	3,9	4,0

Os resultados são expressos em valores logarítmicos decimais/g de produto; temperatura de armazenagem de 4° C.

Conclui-se destes resultados que no fim de 21 dias de armazenagem, o produto armazenado numa atmosfera de 30% de Ar/50% de CO₂/20% de O₂ apresenta uma taxa total de contaminação bacteriológica de cerca de 10⁴ germes/g de produto em relação a mais de 10⁵ germes/g de produto para a mistura de 30% de N₂/50% de CO₂/20% de O₂. Tendo em consideração que o limite de tolerância do nível de contaminação bacteriológica é, em certos países, de 10⁵ germes/g, os resultados demonstram que a mistura gasosa (30% de Ar, 50% de CO₂, 20% de O₂) prolonga o período de conservação de mariscos para além de 21 dias, sem atingir o nível tolerável de contaminação.

EXEMPLOS 4 a 6

Examinou-se igualmente a degradação química e enzimática dos produtos armazenados (como acima explicado) em ar e em atmosferas modificadas. Determinou-se em cada amostra o valor da quantidade de azoto volátil (compostos aminados gerados pela degradação química e enzimática das proteínas) com o auxílio do método das bases aminadas voláteis (total de bases aminadas voláteis - TBAV) para os bivalves e camarões frescos. Os resultados obtidos são apresentados no quadro 2.

QUADRO 2

Moluscos				Camarões			
Produto	Ar	30%N2	30%Ar	ar	30%N2	30%Ar	
		20%O2	20%O2		20%O2	20%O2	
		50%CO2	50%CO2		50%CO2	50%CO2	
Armazenagem							
0 dias	1,31	1,31	1,31	0,54	0,54	0,54	
7 dias	5,45	3,9	4,4	4,2	0,8	0,6	
14 dias	12,9	7,3	6,4	7,8	4,2	1,6	
21 dias	14,6	13,0	7,5	13,3	12,0	4,9	

O quadro 2 anterior evidencia claramente que a mistura gasosa de acordo com a invenção retarda consideravelmente a degradação química e enzimática dos mariscos frescos.

A utilização de uma mistura de acordo com a invenção tem, por outro lado, um efeito inibidor da taxa de crescimento de certos microorganismos como os fungos, tais como neurospora crassa, dado que se sabe que o árgon tem esse efeito (ver por exemplo "Les effets biologiques généraux de l'hélium - série de xénon d'éléments", H.R. SCHREINER. Federation Proceedings - vol. 27 - nº. 3 - Maio/Junho de 1968 - ou "Réponse de croissance des neurospora crassa aux pressions partielles élevées des gaz rares et de l'azote" - R.G. BACHHEIT, H.R. SCHREINER, G.F. DOEBLER - Journal of Bacteriologics, Fevereiro de 1966 - American Society for Microbiology).

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1a -

Processo para a preparação de uma mistura gasosa para a conservação de produtos de peixe e de mariscos caracterizado por se incorporar, em pressões parciais, cerca de 50 a 68% de dióxido de carbono, 5 a 20% de oxigénio e 27 a 45% de árgon.

- 2a -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura considerada compreender cerca de 50 a 65% de dióxido de carbono, 10 a 20% de oxigénio e 30 a 40% de árgon.

- 3a -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por a mistura considerada compreender cerca de 50% de CO_2 , 20% de O_2 e 30% de árgon.

- 4a -

Processo para a conservação de produtos de peixe e de marisco caracterizado por compreender as fa-

ses relativas à colocação do produto em questão num recipiente impermeável aos gases, à criação do vazio no recipiente, à introdução no recipiente de uma mistura de gás compreendendo, em pressões parciais, cerca de 50 a 68% de dióxido de carbono, 5 a 20% de oxigénio a 27 a 47% de árgon, manter-se a introdução da mistura gasosa, a fim de se obter um nível de pressão pré-determinado no interior do recipiente, em seguida soldar-se o recipiente afim de se evitar em grande medida qualquer contaminação proveniente da atmosfera exterior que rodeia o referido recipiente.

- 5a -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o nível de pressão pré-determinado corresponder aproximadamente à pressão ambiente.

- 6a -

Processo de acordo com as reivindicações 4 ou 5, caracterizado por os produtos referidos serem embalados de acordo com o processo de purga do gás/embalagem.

- 7a -

Processo de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, caracterizado por a temperatura de armazenagem variar entre cerca de 5º C e 1º C.

As requerentes reivindicam a priori

dade do pedido norte-americano apresentado em 7 de Junho de 1988, sob o número de série 07/203,415.

Lisboa, 6 de Junho de 1989.

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized 'J' or a similar character, followed by a more complex, flowing cursive script.

•
•
•

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO PARA CONSERVAÇÃO
DE PEIXE E DE MARISCOS FRESCOS E PROCESSO DE CONSERVAÇÃO"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma mistura gasosa para a conservação de produtos de peixe e de mariscos que compreende incorporar-se, em pressões parciais, cerca de 50 a 68% de dióxido de carbono, 5% a 20% de oxigénio e 27% a 45% de árgon.