

**EFEITOS DE ADITIVOS NA
CRISTALIZAÇÃO DE SORVETES**

FABIANO FREIRE COSTA

2006

FABIANO FREIRE COSTA

EFEITOS DE ADITIVOS NA CRISTALIZAÇÃO DE SORVETES

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador
Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2006

FABIANO FREIRE COSTA

EFEITOS DE ADITIVOS NA CRISTALIZAÇÃO DE SORVETES

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências dos Alimentos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 7 de agosto de 2006

Prof. Dr. Luiz Ronaldo de Abreu

UFLA

Dr. Paulo Henrique Fonseca da Silva

EPAMIG

Profa. Dra. Sandra Maria Pinto

Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da

Biblioteca Central da UFLA

Costa, Fabiano Freire

Efeitos de aditivos na cristalização de sorvetes / Fabiano Freire Costa. Lavras: UFLA, 2006.

60. : il.

Orientador: Jaime Vilela de Resende

Dissertação (Mestrado) – UFLA

Bibliografia.

1.Sorvete. 2. Carragena. 3. Cálcio. 4. Cristais de gelo. 5.
Recristalização. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-641.862

**Dedico a minha esposa,
Patrícia e minha querida
Filha, Giovanna.**

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciências dos Alimentos, pela oportunidade de realizar o mestrado, pela acolhida e pelo apoio ao projeto.

Ao Instituto de Laticínios Cândido Tostes, pelo apoio ao projeto.

Ao meu orientador, Prof. Dr Jaime Vilela de Resende, pelos ensinamentos, paciência, dedicação, amizade e honrosa orientação.

Ao Prof. Dr. Luiz Ronaldo de Abreu, pelo apoio, incentivo, amizade e os inúmeros ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Paulo Henrique Fonseca da Silva, pelo incondicional apoio ao projeto.

Ao Prof. Dr. Eduardo Alves, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Lavras.

Aos amigos Adbeel de Lima Santos, Paulo Henrique Costa Paiva, Denise Sobral e Pedro Henrique Batista Oliveira, pelo apoio na fabricação do sorvete.

A Gemacom, pelo fornecimento de ingredientes.

A Distriminas (distribuidor de sorvetes Kibon na região Zona da Mata Mineira), pelo transporte seguro das amostras.

Aos técnicos de laboratório, Creusa, Tina e Sandra, pela amizade e ajuda.

Aos amigos João Vicente, Mércé, Peter, Alcilene, Gustavo, Jonas, Ludmila, Cibele e demais colegas do Departamento de Ciências dos Alimentos da Universidade Federal de Lavras, pelos momentos de descontração e alegria.

Ao amigo Ítalo Tuler Perrone, pela distinta amizade e ajuda.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Definição.....	3
2.2 Qualidade dos sorvetes.....	4
2.3 Uso de estabilizantes no controle da cristalização.....	5
2.4 Propriedades da carragena.....	9
2.5 Sais do leite.....	12
2.6 Cristalização da água.....	13
2.7 Nucleação.....	14
2.8 Congelamento e o efeito das oscilações de temperatura.....	16
2.9 Microscopia.....	19
3 MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Localização do experimento.....	21
3.2 Fabricação do sorvete.....	21
3.3 Análise físico-química.....	23
3.4 Microscopia ótica.....	23
3.5 Viscosidade das amostras.....	23
3.6 Dessoramento das amostras descongeladas.....	24
3.7 Análise de textura.....	24
3.8 Análise estatística.....	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1 Composição do sorvete.....	25
4.2 Efeito dos aditivos na viscosidade do sorvete.....	26

4.3 Dessoramento do sorvete após descongelamento.....	28
4.4 Efeito dos aditivos na textura do sorvete.....	30
4.5 Cristalização da água nas amostras de sorvete.....	31
4.6 Efeito dos aditivos no processo de recongelamento da água.....	35
5 CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

RESUMO

COSTA, Fabiano Freire. **Efeitos de aditivos na cristalização de sorvetes.** 2006. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

O presente trabalho objetivou estudar a influência da adição de carragena e cálcio no processo de recristalização do gelo em sorvete. Foi fabricada uma mistura básica para sorvete, dividida em dois lotes, dos quais, apenas um recebeu a adição de carragena (0,05%). Posteriormente, os dois lotes foram subdivididos em três parcelas, às quais foram adicionados cloreto de cálcio (1,0 g/L), citrato de sódio (0,5 g/L) e uma parcela ficou ausente da adição de cloreto de cálcio ou citrato de sódio (controle). As misturas (tratamentos) foram batidas/congeladas em uma máquina produtora Inadal (Mod. DS-3). Os sorvetes foram, então, embalados em potes de um litro, hermeticamente fechado e armazenados a -18°C. Após 30, 60 e 90 dias de armazenamento, alíquotas de cada tratamento foram retiradas, descongeladas e analisadas em microscópio ótico (Meiji), com sistema de refrigeração (*cold stage*) e aquisição de imagens (*video capture*). As amostras foram congeladas no equipamento, à temperatura média de -10°C, onde foram obtidas as respectivas fotomicrografias. Para a medida dos cristais de gelo, foi utilizado um software (Sigma Scan-Pro 5.0) analisador de imagens. Os resultados mostraram que o tamanho médio dos cristais de gelo varia em função da composição dos sistemas. A adição de carragena nas formulações não interferiu significativamente no crescimento dos cristais de gelo. A adição de cálcio aumentou significativamente ($p < 0,05$) o tamanho médio dos cristais de gelo e a viscosidade da massa nas amostras de sorvete. Foi observado que a associação de carragena e cálcio e a presença de citrato em amostras ausentes da adição de carragena diminuíram consideravelmente o tamanho médio dos cristais de gelo durante o tempo de estocagem. Estes resultados podem ser explicados pela interação dos átomos de cálcio e as moléculas de citrato com os demais sistemas presentes no sorvete. Por meio dos resultados obtidos foi possível concluir que a adição de cálcio e citrato interferiu diretamente no processo de recristalização do gelo em sorvetes.

¹ Comitê Orientador: Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende – UFLA (Orientador), Prof. Dr. Luiz Ronaldo de Abreu – UFLA.

ABSTRACT

COSTA, Fabiano Freire. **Effect of additives on crystallization of ice cream.** 2006. 60 p. Dissertation (Master's Degree in Food Science)-Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

The present study aimed to evaluate the influence of addition of carrageenan and calcium on the process of ice recrystallization in the ice cream mass. A basic mixture was prepared and divided into two parts; to one of them, carrageenan was added to attain the proportion of 0,05 percent of the total volume. Subsequently, each one of the two parts were subdivided into three portions, making 2 groups containing 3 subgroup each. The first subgroup of each group received 1.0 g/L of calcium chloride, the second received 0.5 g/L of sodium citrate, and the last one received no additives, considered as the control treatment, making up a total of six treatments. Each one of the six portions were simultaneously whipped and frozen in an ice cream maker, Inadal (Mod. DS-3). The portions were then packed in hermetically sealed, 1-liter containers and stored at -18°C. After 30, 60 and 90 days of storage, samples from each portion were drawn, thawed and analyzed under an optic microscope (Meiji) with a cold stage system and video capture. The samples were refrozen on the microscope by the cold stage to an average temperature of -10°C, at which they were then microphotographed. In order to measure the ice crystals size Sigma Scan-Pro 5.0 image-analyzer software was utilized. The results demonstrated that the average size of the ice crystals varied according to the composition of each sample. The addition of carrageenan to the three samples did not significant impact the growth of ice crystals. However, the addition of calcium increased ($p < 0.05$) the average size of the ice crystals as well as the viscosity of the sample ice cream mass. These results can be explained by the interaction of the calcium with the other components present in each sample. It is reasonable to conclude that the addition of calcium directly interferes on the recrystallization process of ice in ice cream and that this phenomenon is unaffected by the addition of carrageenan.

* Guidance Committee: Prof. Dr. Jaime Vilela de Resende – UFLA (Major Professor), Prof. Dr. Luiz Ronaldo de Abreu – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

A verdadeira história da origem dos gelados comestíveis se perde no tempo. Existem relatos de que os chineses, por mais de 3.000 anos, produziram uma espécie de preparado, à base de suco de frutas e neve que eram consumidos durante o inverno. Há também registros de que, na Europa, por volta do século I, escravos eram constantemente enviados aos Alpes, no intuito de coletar neve a fim de misturá-la a néctares de frutas, mel, vinho e outros produtos. Com a Revolução Industrial e o aparecimento de técnicas modernas de congelamento, surgiram as primeiras sorveterias artesanais na Europa e nos Estados Unidos.

No Brasil, em 1834, foi produzido, no Rio de Janeiro, o primeiro gelado comestível que utilizava gelo transportado de navios. Em 1941, surgiram as primeiras sorveterias, que utilizavam o leite como principal matéria-prima. Atualmente, o sorvete é o gelado comestível mais popular, podendo ser fabricado de inúmeras formas, para todos os gostos e preços. O Brasil, por possuir grande extensão territorial e ser um país de clima tropical, apresenta-se como um mercado consumidor em potencial, uma vez que o consumo de gelados comestíveis é considerado baixo. O consumo de gelado comestível no Brasil é de, aproximadamente, 2,63 litros per capita/ano, concentrando-se, principalmente, nos estados do Rio de Janeiro e de São Paulo, ao passo que nos Estados Unidos e na Europa, o consumo ultrapassa os 22,50 litros per capita/ano.

No momento, as indústrias estão empenhadas em posicionar o sorvete como um alimento de alto valor nutritivo, procurando descaracterizá-lo como guloseima ou produto refrescante a ser consumido apenas no verão. Com muita criatividade, persistência e consciência em relação à qualidade, pode ser mudado o quadro de consumo de sorvete no Brasil.

A qualidade é a palavra de ordem para o empreendedor que quiser sobreviver e crescer, atualmente. Não importa o tamanho nem o ramo de atividade da empresa. A exigência por qualidade está longe de ser um modismo passageiro e veio para ficar. É necessário estar ciente de que o consumidor está cada vez mais consciente de seus direitos, sabendo da existência de outras opções de compra.

Um dos principais requisitos de qualidade de um sorvete está relacionado com a cristalização de açúcares e a recristalização do gelo. A recristalização do gelo é um fenômeno indesejável no processamento e na armazenagem do sorvete. Durante as oscilações de temperatura, os cristais de gelo descongelam e recristalizam, aumentando de tamanho e, conseqüentemente, conferindo um aspecto arenoso ao produto.

Uma medida efetiva de controle de qualidade é a adição de estabilizantes durante o preparo da mistura. Dentre os estabilizantes utilizados na fabricação de sorvete, os polissacarídeos têm recebido atenção especial, devido ao baixo custo e às suas inúmeras atribuições, destacando-se a capacidade de retenção da água livre presente no alimento, retardando e evitando o crescimento exagerado de cristais de gelo e de açúcares no sorvete devido ao aumento da viscosidade e diminuição da mobilidade molecular (Fennema, 1991).

Segundo Goff (1997), o tamanho médio dos cristais de gelo e de açúcar e as bolhas de ar presentes no sorvete é de 20 a 50 μm de diâmetro. As microscopias, fotônicas e eletrônicas, juntamente com as técnicas de medida de textura e viscosidade, permitem visualizar e avaliar, respectivamente, o tamanho e a distribuição das microestruturas presentes no sorvete.

Este estudo teve como objetivo investigar a adição da goma carragena e verificar a influência do cálcio e do citrato sobre deessoramento, viscosidade, textura, distribuição e recristalização do gelo presente em sorvetes.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Definição

Segundo Portaria nº 379, de 26 de abril de 1999, são definidos como gelados comestíveis os produtos alimentícios obtidos a partir de uma emulsão de gorduras e proteínas, com ou sem adição de outros ingredientes e substâncias, ou de uma mistura de água, açúcares e outros ingredientes ou substâncias que tenham sido submetidas ao congelamento, em condições tais que garantam a conservação do produto no estado congelado ou parcialmente congelado, durante a armazenagem, o transporte e a entrega ao consumo. Os gelados comestíveis, segundo Brasil (1999), são classificados em:

- sorvetes de creme, que são os produtos elaborados basicamente com leite e ou derivados lácteos e ou gorduras comestíveis, podendo ser adicionado de outros ingredientes alimentares;

- sorvetes de leite, que são os produtos elaborados basicamente com leite e ou derivados lácteos, podendo ser adicionados de outros ingredientes alimentares;

- sorvetes, que são os produtos elaborados basicamente com leite e ou derivados lácteos e ou outras matérias-primas alimentares e nos quais os teores de gordura e ou proteína são total ou parcialmente de origem não láctea, podendo ser adicionados de outros ingredientes alimentares;

- *sherbets*, que são produtos elaborados basicamente com leite e ou derivados lácteos e ou outras matérias primas alimentares e que contêm apenas uma pequena proporção de gorduras e proteínas, as quais podem ser, total ou parcialmente, de origem não láctea, podendo ser adicionados de outros ingredientes alimentares;

- gelados de frutas, ou *sorbets*, que são os produtos elaborados basicamente com polpas, sucos ou pedaços de frutas e açúcares, podendo ou não ser adicionados de outros ingredientes alimentares;

- gelados, que são produtos elaborados basicamente com pedaços de frutas e outras matérias-primas, podendo ou não ser adicionados de outros ingredientes alimentares.

De acordo com Mathias et al. (2005), os gelados comestíveis são alimentos obtidos pelo congelamento de uma mistura pasteurizada ou preparado de frutas, composta de ingredientes lácteos ou não, açúcares, corantes, estabilizantes e emulsificantes.

O sorvete pode ser considerado um colóide (sistema de partículas de 1nm a 1µm de tamanho) suspenso ao ar com gordura cristalizada e água, numa solução de açúcar altamente concentrada, contendo hidrocolóides, micelas de caseína e outras proteínas. O sorvete, de acordo com este mesmo autor, é um produto batido, produzido pelo congelamento e consumido no estado gelado (Bolliger et al., 2000).

O sorvete pode ou não conter gordura de leite, podendo ser classificado em *premium* (altamente gorduroso), *light* (baixa quantidade de gordura), e outros produtos correlatos (Matthias et al., 2005).

Goff (1997) descreve que a estrutura espumosa do sorvete pode ser classificada como um complexo coloidal de alta consistência, constituído de três fases distintas: os glóbulos de gordura, as bolhas de ar e os cristais de gelo, que são os principais responsáveis pela qualidade do produto final.

2.2 Qualidade dos sorvetes

A qualidade do sorvete, levando em consideração a textura suave ou a sensação de frescor percebida pelos consumidores enquanto o consomem, está diretamente relacionada com a formulação (ingredientes), a estrutura da espuma,

o tamanho e a morfologia das bolhas de ar e dos cristais de gelo incorporados ao produto (Chang & Hartel, 2002).

O tamanho médio dos cristais de gelo, de açúcar e as bolhas de ar presentes no sorvete, recomendado por Goff et al. (1999), deve ser de 20 a 50 µm de diâmetro. De acordo com Donhowe & Hartel (1996), o tamanho médio dos cristais de gelo pode ser afetado pelo fenômeno de recristalização, o qual está diretamente relacionado com a quantidade e a qualidade dos estabilizantes adicionados e as oscilações de temperatura durante o transporte e a armazenagem.

Durante o processo de elaboração da mistura para sorvetes, algumas variáveis na formulação devem ser trabalhadas para garantir bons aspectos sensoriais e reológicos, contribuindo para a qualidade do produto final. Os ingredientes básicos para a formulação dos sorvetes são as gorduras, os edulcorantes (açúcares), os estabilizantes (proteínas e polissacarídeos) e os emulsificantes. Estes ingredientes, depois de misturados, são levados para pasteurização, homogeneização e batidos para a incorporação do ar (Berger, 1997).

2.3 Uso de estabilizantes no controle da cristalização

No processo de elaboração da mistura para sorvete é de fundamental importância a utilização de estabilizantes (Goff, 2003).

Os estabilizantes são substâncias hidrofílicas que se dispersam em solução como colóides. A maioria destes produtos é classificada como gomas ou hidrocolóides, os quais podem ser definidos como qualquer polissacarídeo solúvel em água, extraído de vegetais terrestres, marinhos ou de microrganismos ou, ainda, alguns podem sofrer modificações químicas para alcançar as características desejadas. Os estabilizantes, numa solução, aumentam a viscosidade e formam géis, devido a sua capacidade de retenção de grande

quantidade de água (água de hidratação), resultante da atividade mútua destes compostos que formam pontes de hidrogênio entre si. Além de ligar-se com a água de hidratação, o produto pode se estruturar formando uma rede tridimensional que reduz ainda mais a mobilidade da água livre, sendo a estabilidade do produto dependente do grau de hidratação e das cargas das partículas que o compõem. A presença e o acúmulo de macromoléculas, como proteínas e polissacarídeos, podem modificar as propriedades de difusão/coligativas na interface água-cristal de gelo e, por meio desta, limitar o crescimento extensivo do cristal de gelo ou a recristalização. Em alguns sistemas alimentares, estes formam uma rede de gel a temperaturas baixas ou ambientais que, como tem sido demonstrado, reduzem severamente o crescimento e modificam os hábitos do cristal (Fennema, 1991).

Em alimentos, os estabilizantes são amplamente utilizados devido às características textuométricas, estruturais e funcionais, proporcionando estabilidade a emulsões, suspensões e espumas, e pelas suas propriedades espessantes em geral. Os hidrocolóides ainda possuem algumas funções específicas. Eles melhoram e estabilizam a textura, inibem a cristalização de açúcar e gelo, estabilizam as espumas e emulsões, melhoram a formação da cobertura de açúcar de alguns produtos de confeitaria, etc. Os estabilizantes são utilizados, geralmente, em concentrações que variam de 0,025% a 2%, apresentando alguns uma capacidade limitada de dispersão, com a função desejada conseguida nessas concentrações. Em muitas ocasiões, a eficiência dos hidrocolóides está diretamente relacionada com a sua capacidade de aumentar a viscosidade.

Um defeito comum em sorvetes, conhecido como arenosidade, é causado pela formação de grandes cristais de lactose e tem sido, em grande parte, resolvido mediante o uso de estabilizantes de origem vegetal que impedem a formação de núcleos de lactose (Fennema, 1993).

Segundo Muhr & Blanshard (1986), sabe-se que os hidrocolóides interferem na cristalização de gelo em sorvetes. Desde que a aspereza depende do número de cristais e estes dependem – para uma dada taxa de remoção de calor – da taxa relativa de nucleação e de crescimento, conclui-se que estabilizantes tanto aumentam a nucleação de gelo, quanto reduzem a velocidade de crescimento.

Resende (1995) avaliou o uso de hidrocolóides, com a inclusão ou não de sacarose e nitrato de cálcio em tecidos de melões congelados, para avaliar a sua influência sobre o crescimento de cristais de gelo no interior da microestrutura celular. Este autor concluiu que a adição de sacarose e sistemas contendo hidrocolóides reduziu a velocidade de cristalização da água microestrutural durante o congelamento. Estes resultados são explicados por efeitos interativos nos sistemas hidrocolóide-sacarose-água, havendo uma dificuldade de crescimento de cristais de gelo no interior do sistema, atribuída à concentração de solutos, tais como sacarose e géis de alto peso molecular na fração de água não congelada, proporcionando uma região altamente viscosa, na qual a mobilidade molecular da água é drasticamente retardada.

Terán-Ortiz (1998) estudou o efeito da adição das gomas xantana e locusta na cinética de inibição de cristalização de açúcares em doce de leite. Esta autora verificou que a velocidade de crescimento no cristal de açúcar é influenciada pela concentração dos hidrocolóides empregados, pela temperatura de armazenamento e pelo ponto de amostragem. A goma xantana apresentou maior efeito inibitório da velocidade crescimento de cristais de lactose no doce de leite em relação à goma locusta. O aumento da concentração de goma xantana e locusta reduziu a velocidade de crescimento dos cristais de açúcar em doce de leite, o que foi atribuído ao efeito destes hidrocolóides na viscosidade. A concentração de hidrocolóides afetou a redução da velocidade de crescimento dos cristais, dependentemente da temperatura.

Os estabilizantes aumentam a viscosidade do produto, retardando e reduzindo o crescimento dos cristais de gelo e lactose durante os períodos de flutuação de temperatura que ocorrem na estocagem, evitando o choque térmico e aumentando a resistência ao descongelamento. Os polissacarídeos estabilizam a espuma formada durante o processo de aeração, prevenindo a separação das fases, auxiliando na suspensão das partículas e evitando o encolhimento do produto durante estoque (Fennema, 1993).

Os estabilizantes devem apresentar sabor neutro, ser de fácil dispersão e termoestáveis, conferir mais corpo, promovendo uma fusão uniforme do gelado, além de imprimir maior resistência às variações de temperatura ser ausentes de microrganismos patogênicos e ter baixo custo. Os estabilizantes usados são, geralmente, as gomas locusta, guar, carboximetilcelulose, alginato de sódio, xantana, gelatina ou carragena. Cada agente estabilizante apresenta características favoráveis, por isso, devem ser usados em combinações preestabelecidas, geralmente, utilizando dois ou mais estabilizantes, para uma melhor eficácia.

Os agentes estabilizantes podem ser divididos em dois grupos principais: os estabilizantes protéicos e os estabilizantes polissacarídeos.

Os estabilizantes polissacarídeos incluem as gomas e as mucilagens, que são polímeros de alto peso molecular, constituídos por unidades monossacarídicas ligadas entre si por ligações glicosídicas. Esses carboidratos hidrofílicos são de origem vegetal, intra e extracelulares. A goma arábica, caraia e tragacantia, são exsudatos patológicos de plantas.

As gomas sintéticas, como a carboximetilcelulose e outros ésteres celulósicos, são muito empregadas, nas indústrias alimentícias, como agentes ligantes de água em suspensões e como espessantes de emulsões. Os estabilizantes aumentam a viscosidade do preparado, contribuindo para imprimir sensação agradável quando o sorvete é mastigado, evitando textura áspera com o

crescimento exagerado dos cristais de gelo. Esses agentes propiciam a formação de pequenas bolhas de ar que, ao se romperem no gelado, não causam danos à sua textura. Em soluções diluídas, as moléculas dos polissacarídeos se encontram estruturadas em forma de serpentina. Em maiores concentrações, a carragena, o furcellarano e o ágar formam estruturas helicoidais. As associações intermoleculares das hélices adjacentes permitem a formação de ligações não covalentes paralelas e cruzadas, resultando no gel (Mosquim, 1999).

Flores (1999) descreve que os tratamentos térmicos não interferem na viscosidade dos colóides, à exceção da goma locusta (alfarroba ou jataí), que tem a sua viscosidade ligeiramente reduzida. Os estabilizantes do grupo dos carboidratos não formam rede tridimensional, intumescem e se tornam globulosos, retendo grande quantidade de água. Não há orientação da molécula, o gel formado é irreversível, não sendo necessária, portanto, a maturação ou envelhecimento do preparado, para que suas moléculas se orientem, como ocorre com a gelatina. Mesmo assim, recomenda-se um ligeiro envelhecimento do preparado, para que ocorra hidratação das proteínas do leite, o que requer algum tempo. A hidratação do agente estabilizante interfere na formação dos cristais de gelo, imprimindo fusão uniforme e a sensação de riqueza e cremosidade ao produto.

2.4 Propriedades da carragena

Segundo Langendorff et al. (2000), a carragena é um ingrediente estabilizante comum para formulações de sorvetes de textura suave. A carragena, carragenato, *irish moss* (musgo irlandês) ou gelose, é um espessante/estabilizante extraído de algas vermelhas capaz de reter grandes quantidades de água, formando gel. O extrato pode ser separado em diversas frações, das quais as mais importantes são a kapa, a lambda e a iota. O peso molecular dessas frações varia de 100.000 a 1.000.000 u. Para uso alimentar,

empregam-se frações com, aproximadamente, 100.000 u. Sua capacidade de reação com proteínas e com o cálcio facilita sua ação estabilizadora no leite, diferenciando-a dos outros estabilizantes.

O carragenato resulta da polimerização de diversas unidades de galactose ou não, por meio de ligações glicosídicas alternadas. É muito usado em formulações dos sorvetes de creme e de leite, na proporção de 0,01% a 0,02%, em conjunto com outras gomas, principalmente com a alfarroba, para evitar o dessoramento do produto. É também muito empregado em sobremesas lácteas preparadas a quente. A afinidade das diversas frações do carragenato depende da presença do sulfato em sua molécula, aumentando positivamente com o número de sulfatos esterificados (Langendorff et al., 2000).

O lambda-carragenato (D-galactose e éster sulfato) é mais rico em sulfato (35%), mais solúvel em água fria e dotado de menor poder geleificante, sendo mais empregado em produtos de desjejum em pó, reconstituíveis pela adição de leite frio. A fração lambda, a mais elevada dos carragenatos, não depende dos íons para se tornar viscosa, sendo um bom estabilizante para espumas e suspensões. É sensível às variações de temperatura porque não geleifica. A viscosidade das suspensões se deve à presença de moléculas lineares, desnoveladas, polieletrólíticas (carga negativa do éster de sulfato) e de sua capacidade de retenção de água, enquanto o kapa-carragenato (D-galactose 3,6-anidro-D-galactose), contendo menos éster sulfato (20-25°C), é solúvel em água quente e dispõe de grande poder geleificante (Mosquim, 1999).

O kapa-carragenato, que possui cerca de 25% de grupamento sulfato, reage especificamente, com a kapa-caseína, formando estrutura tixotrópica bastante fina que altera a estrutura do sorvete. Ele reage também com a alfa caseína (formando o kapa-carragenato-caseína), protegendo a micela da ação do calor e do cálcio, chegando mesmo, a impedir sua precipitação no ponto isoelétrico (pH 4,6).

O gel kapa-carragenato-caseína tende a liberar soro (sinérese), o que pode ser minimizado com a adição da iota-carragena. Esse gel se forma a quente e é reversível. A kapa-carragena é mais solúvel em água quente e em presença de potássio. O gel é formado em presença de aquecimento e nunca a frio.

Langendorff et al. (2000) descrevem que a carragena também forma ligações com a beta-lactoglobulina. A geleificação ocorre abaixo de 70°C (ponto de fusão do gel), com a formação de uma rede tridimensional. Quando em suspensão na água fria, as moléculas se encontram desordenadas, com predominância do arranjo helicoidal duplo, possivelmente com uma configuração alternada. A viscosidade da dispersão é determinada a 25°C (1%) e de gel a 75°C (1,5%). A fração iota (30% sulfato) é mais solúvel do que a kapa e a lambda em soluções salinas e menos solúvel em soluções açucaradas. Em água fria, forma gel elástico, reversível pelo aquecimento, sem problemas de dessoramento do produto. Toleram bem as variações salinas e de temperatura.

Os carragenatos são de fácil suspensão em água a 40°C-70°C, bastante resistentes ao tratamento térmico e conferem excelente resistência ao choque térmico. Aumentam a viscosidade do preparado, tornando seu manuseio mais difícil. Além de serem sensíveis ao equilíbrio salino (íons metálicos), conferem ao produto sabor anormal, tornando, contudo, a fusão do gelado mais uniforme. O carragenato protege outros espessantes, a exemplo da carboximetilcelulose, da goma alfarroba ou locusta e da guar. São sensíveis a ácidos e metais bivalentes. O emprego de 0,04% de carragenato no preparo para gelados é suficiente para se evitar o dessoramento, melhorando o corpo e a textura do produto, além de imprimir fusão uniforme.

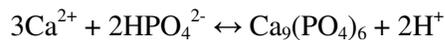
De acordo com Mosquim (1999), o carragenato deve ser misturado com três partes de açúcar antes de ser disperso em água fria, que deve ser imediatamente aquecida quando se torna necessário.

2.5 Sais do leite

De acordo com Fox & Mcsweeney (1998), fosfatos, citratos, cloretos, sulfatos, carbonatos e bicarbonatos de sódio, potássio, cálcio e magnésio são os principais sais encontrados no leite. A composição destes sais é influenciada por fatores, como raça do animal, individualidade, estágio de lactação, alimentação, mastite e estação do ano. Os animais da raça Jersey contêm, geralmente, maiores concentrações de sais cálcio e fósforo e menores concentrações de sais de sódio e cloro do que animais de outras raças, incluindo a Holandesa. A concentração total de cálcio é mais elevada no início e no final da lactação. A concentração de fósforo tende a aumentar à medida que a lactação avança. No início da lactação, são encontradas as menores concentrações de cálcio coloidal e fósforo inorgânico e as maiores concentrações são encontradas no final. As concentrações de sódio e cloreto são elevadas no começo da lactação, seguidas de uma queda rápida e aumento gradual até próximo ao final da lactação, quando um rápido aumento ocorre. A concentração de citrato, que tem uma marcada influência na distribuição de cálcio, apresenta uma forte variação sazonal influenciada mais pela alimentação do que pelo estágio de lactação. O leite de vacas com mastite contém baixo nível de sólidos totais, principalmente lactose e altos níveis de sódio e cloreto. A concentração destes componentes está diretamente relacionada entre si. A alimentação tem relativamente pouco efeito na concentração da maioria dos sais do leite porque o esqueleto atua como reservatório dos minerais. O nível de citrato no leite decresce em dietas muito deficientes em alimentação volumosa.

Especificamente, os sais de cálcio podem variar de 650 a 2.650 mg/litro de leite, de acordo com os fatores citados. Ele está presente no leite distribuído na forma de cálcio solúvel total, cálcio ionizado e cálcio coloidal que está associado à caseína do leite.

A solubilidade destes minerais no leite é dependente da temperatura e do pH. Fox & Mcsweeney (1998) estudando o efeito da temperatura na composição salina do leite, observaram que quanto menor a temperatura maior era a quantidade de cálcio solúvel total no leite. Ele pôde concluir que, com a redução da temperatura, ocorria a dissolução do cálcio coloidal. A quantidade de cálcio coloidal diminuía e, conseqüentemente, a quantidade de cálcio solúvel total aumentava. O pH do leite influencia de modo que, quanto menor a temperatura, maior o pH do leite e, conseqüentemente, maior a solubilidade de cálcio, de acordo com a reação:



- Reação no sentido da esquerda para direita, ocorre durante aquecimento.
- Reação no sentido da direita para esquerda, ocorre durante resfriamento.

2.6 Cristalização da água

A cristalização, de acordo com McCabe et al. (1993), é um processo de formação de partículas sólidas dentro de uma fase homogênea que pode ocorrer a partir do vapor de um líquido em fusão ou de uma solução. Este processo pode ser caracterizado pela formação de um espectro de partículas cristalinas de diferentes tamanhos.

Segundo Aguilera & Stanley (1990), a estrutura dos sólidos pode variar das formas simples (amorfas) às mais complexas (cristalinas). A diferença entre um sólido cristalino e um sólido amorfo está nas condições geométricas dadas pelas ligações e o acondicionamento dos átomos e moléculas, formando o retículo cristalino.

A fase amorfa presente no sorvete é, basicamente, formada por uma solução supersaturada composta de açúcares, proteínas e minerais. Flint (1966) descreve que o sólido amorfo não possui forma geométrica natural e sua estrutura interna é irregular como as partículas distribuídas nos líquidos. Os

sólidos amorfos são considerados como líquidos sobrefundidos e se caracterizam principalmente, pela falta de temperatura nítida de fusão e pela invariabilidade das propriedades com a mudança de direção (isotropia). Segundo Goff (1992), o estado amorfo é também denominado de estado vítreo, sendo caracterizado como um líquido com viscosidade bastante elevada (10^{12} - 10^{14} Pa.s) que flui, mas com uma taxa de difusão molecular muito lenta.

A fase cristalina presente em sorvete é composta por cristais de gelo formados a partir da separação da água pura da solução supersaturada que compõe o sorvete. Segundo McCabe et al. (1993), o cristal é o tipo de matéria inanimado mais organizado e constitui o estado mais estável, possuindo menor energia livre. Os sólidos cristalinos se classificam em cinco tipos principais: os metais, que são formados de átomos de elementos eletropositivos; os cristais iônicos, que são formados por combinações dos elementos altamente eletropositivos e eletronegativos; os cristais de valência, que são estabilizados pelos pares de elétrons compartilhados das ligações interatômica; os semicondutores e os cristais moleculares, como o gelo.

Jancic & Grootsholten (1984) enfatizam que, para ocorrer uma mudança de estado, deve ser fornecida energia suficiente para romper a barreira deste estado e uma subsequente mudança para um estado de energia mais baixo deve acontecer. Na etapa de cristalização, a barreira de energia a ser vencida é a necessária à nucleação e que o estado de energia mais baixo é alcançado com o crescimento dos cristais.

2.7 Nucleação

De acordo com Garside (1987), o processo de cristalização, inicialmente, ocorre com a formação de pequenos agregados cristalinos estáveis denominados núcleos ou embriões em uma solução supersaturada submetida a

uma taxa de resfriamento. Este processo se divide em nucleação primária e nucleação secundária.

Na nucleação primária, um número de partículas é gerado em regiões de elevada supersaturação em superfícies de resfriamento e nas zonas de ebulição. Na nucleação primária, o surgimento de novas partículas ocorre sem a influência de qualquer interferente, como a presença de sólidos diversos, a parede do equipamento ou partículas diminutas de qualquer natureza. A nucleação primária é resultado de oscilações locais de dimensões em uma fase homogênea e o seu acontecimento está baseado na união de moléculas ou partículas formando aglomerados. Na nucleação secundária a presença de um cristal, na solução supersaturada induz a formação de mais cristais que não se formariam espontaneamente. A taxa de nucleação de produtos alimentícios depende da supersaturação, da temperatura, da energia oriunda do processo de agitação e do nível de impurezas ou aditivos presentes na formulação do alimento. Para o crescimento dos cristais a partir de uma solução, ocorre primeiro o transporte do soluto da solução supersaturada para a vizinhança da superfície do cristal. Logo após, desenvolvem-se alguns processos na superfície do cristal, provavelmente envolvendo a adsorção na camada superficial, seguidos pela orientação de moléculas ao cristal e, finalmente, a dissipação de calor de cristalização liberada na superfície do cristal (Garside, 1987).

Segundo Guegov (1981), na cristalização, condições favoráveis são alcançadas para agregação em um arranjo ordenado de um grupo de moléculas, formando partículas chamadas núcleos de cristalização. Essas condições são determinadas pela correlação entre temperatura, velocidade de resfriamento, concentração dos solutos e magnitude das forças, orientando as moléculas no líquido. Dois tipos de cristalização primária podem ocorrer: a homogênea e a heterogênea (catalítica).

Os centros de cristalização homogêneos são formados durante uma agregação aleatória de moléculas de água em estruturas de gelo acima de um tamanho crítico. A nucleação homogênea é aquele processo no qual agregados de moléculas surgem espontaneamente por flutuações de densidades aleatórias. Em termos termodinâmicos, o ponto de equilíbrio do congelamento ($T_e = 273,16\text{K}$) indica a temperatura na qual as energias livres de Gibbs (potencial químico) das fases líquidas e sólidas (gelo) são as mesmas. A formação de um núcleo leva a um desequilíbrio: energia superficial positiva e energia livre de volume negativa. A soma destas duas componentes e as contribuições relativas destas à energia livre global com o aumento do raio são a razão para a existência de um tamanho de núcleo crítico a uma temperatura (Guegov, 1981).

A nucleação heterogênea ocorre quando partículas sólidas atuam como sítios para a formação do cristal. A presença de uma superfície ativa de uma partícula dentro do sistema introduz uma região de energia livre superficial que aumenta a probabilidade de formação de um agregado de dimensões críticas. Normalmente, estas partículas são substâncias que são insolúveis em água e seu tamanho, localização e características moleculares determinam o caráter de formação do gelo, visto que o número de moléculas de água que necessitam ordenação inicial é mais baixo e a temperatura de nucleação é mais alta que aquela da nucleação homogênea.

2.8 Congelamento e os efeitos das oscilações de temperatura

A qualidade final do produto, particularmente a textura refinada e a sensação de frescor percebida pelo consumidor, depende, além da formulação, da sua estrutura, que é definida principalmente pela distribuição, pelo tamanho e pela morfologia das bolhas de ar e cristais de gelo.

Segundo Hartel (1996), o congelamento é o principal responsável pela estabilização da emulsão formada durante a incorporação de ar na massa do

sorvete. Geralmente, os sistemas alimentares são constituídos por vários componentes, apresentados como uma fase aquosa contendo sólidos solúveis, uma matriz de sólidos insolúveis, tais como carboidratos de cadeia longa e proteínas. As alterações mais drásticas ocorrem na fase aquosa, com a conversão da água líquida em cristais de gelo, resultando na crescente concentração de sólidos solúveis no líquido remanescente.

De acordo com Russell et al. (1999), a formação dos cristais de gelo ocorre em dois estágios do processo de fabricação do sorvete: no congelamento e na estocagem.

Schwartzberg (1990) propôs um modelo para o formato dos cristais de gelo em sorvetes, durante o congelamento inicial na máquina produtora. O modelo era baseado na transferência dos cristais de gelo em formato de dentritos, na parede do tambor da máquina produtora de sorvetes que, posteriormente, eram quebrados e transferidos para a massa submetida à incorporação de ar durante a batida. Esta teoria baseou-se na observação do crescimento dos cristais de gelo em uma solução de sacarose em um microscópio ótico acoplado a sistema de *video capture*. Este mesmo autor mostrou que o crescimento dos cristais de gelo na parede do tambor ocorria em torno de 0,05-0,10 segundo e que a adição de gelatina diminuiu consideravelmente o tamanho dos cristais nesta solução de sacarose. Porém, segundo Russel et al. (1999), não é possível comparar uma simples solução de açúcar adicionado de gelatina com a complexidade do processo de formação dos cristais de gelo em sorvetes.

Garside (1987) mostrou, por meio de observações microscópicas, que os cristais de gelo eram formados em flocos, os quais cresciam na direção paralela de sua superfície e, eventualmente, cresciam juntos, potencializando a velocidade de crescimento do cristal.

Atualmente, o modelo proposto por Hartel (1996) é o mais aceito. De acordo com este autor, o processo de congelamento inicia-se na máquina produtora juntamente com a incorporação de ar. No tambor da máquina produtora, onde o sorvete é batido, com auxílio de uma pá acoplada ao sistema os cristais de gelo que se formam na superfície metálica são raspados e liberados para o meio. Novos núcleos de cristais de gelo são formados durante a colisão entre cristal-cristal. Estes pequenos agregados de cristais de gelo formam núcleos que tendem a atingir um raio crítico, originando núcleos para uma nucleação secundária. Logo após a estabilização da emulsão que compõe o sorvete, o produto é retirado, apresentando uma consistência semi-sólida com mais da metade da água congelada e cuja totalidade se completará no armazenamento em temperaturas abaixo de -25°C .

Na estocagem ou no transporte do sorvete, devem-se evitar as oscilações de temperatura, durante as quais, o sorvete recebe pequenas taxas de calor que são suficientes para o crescimento do cristal ou são responsáveis pelo processo de recristalização. Neste processo, grandes estruturas de cristais de gelo com tamanho médio superior $50\ \mu\text{m}$ de diâmetro se formam, conferindo o aspecto arenoso encontrado freqüentemente em sorvetes de baixa qualidade.

Uma condição de temperatura ideal para a retenção da qualidade de sorvetes congelados é mantê-lo a uma temperatura constante de -18°C ou a temperaturas inferiores, o que é geralmente possível. O problema é que, durante o manuseio, o transporte e o armazenamento, a temperatura do alimento pode flutuar, o que produz efeitos adversos e cumulativos sobre a qualidade do sorvete congelado (Goff, 2003).

De acordo com Singh e Wang (1977), existem dois tipos de flutuações na temperatura de armazenamento. A primeira é regular e inevitável (1°C - 2°C), resultante de operações periódicas do equipamento de refrigeração. Tais

flutuações são quase desprezíveis sobre a vida de prateleira do alimento, se o sistema de refrigeração é bem projetado. A outra flutuação está relacionada ao carregamento ou à remoção de produtos da câmara de refrigeração, ao transporte e da distribuição do produto. É da ordem de 10°C e pode ter um efeito prejudicial significativo sobre a qualidade do alimento congelado.

Flutuações da temperatura de armazenamento devem ser evitadas, pois embora as propriedades químicas sejam pouco danificadas, o mesmo não ocorre com as propriedades físicas. Isso é particularmente verdadeiro para produtos com textura instável, como sorvetes e muitos tecidos vegetais (Fennema 1993).

O raio de nucleação é determinado pelas oscilações de temperatura existentes no local e será drasticamente aumentado com o nível da taxa de calor recebido.

As oscilações de temperatura podem também fornecer taxas de calor suficientes para o processo de recristalização do gelo. Recristalização é o termo usado para descrever mudanças no tamanho dos cristais de gelo, ocorridas durante a estocagem do sorvete, quando eles se fundem, agregam-se e crescem (Donhowe & Hartel, 1996).

2.9 Microscopia

Goff et al. (1989), Hartel (1996), Berger (1997) e Goff (1997) recomendam a microscopia como técnica de fundamental relevância para a realização de análises qualitativa e quantitativa em amostras de sorvetes, com o objetivo de visualizar e analisar o tamanho e a distribuição dos cristais de gelo e de demais partículas do sorvete.

De acordo com Caillet et al. (2003), atualmente, existem diversas técnicas microscópicas usadas para caracterizar a estrutura do sorvete. Os principais métodos microscópicos usados pelos laboratórios de controle de

qualidade das indústrias e dos centros de pesquisas são os métodos destrutivos, indireto e direto.

O método destrutivo é baseado na observação ótica da fase dispersa da amostra (cristais de gelo e bolhas de ar) misturada e dissolvida em meio adequado. As vantagens desta técnica estão no curto tempo de análise do experimento, sendo as informações coletadas diretamente da amostra. A desvantagem é que, com a dissolução da amostra, não é possível saber o volume e a posição das diferentes fases obtidas. Além disso, como a amostra é totalmente derretida ou destruída, as imagens obtidas podem não representar toda morfologia e textura do congelamento (Caillet et al., 2003).

O método indireto utiliza técnicas de microscopia eletrônica, fornecendo imagens da estrutura das amostras de sorvete parcialmente destruídas pela criosubstituição, criofixação e congelamento. As vantagens desta técnica estão na alta resolução do equipamento que pode observar detalhes da fina estrutura das amostras de sorvete. A desvantagem é que a microscopia eletrônica é muito cara e a preparação da amostra é longa (Caillet et al., 2003).

O método direto, mais utilizado pelos laboratórios industriais, caracteriza a estrutura de alimentos congelados. Este método utiliza a microscopia fotônica com dispositivo coaxial iluminado, preservando melhor a textura original da amostra congelada. É baseado na reflexão direta da luz na face da amostra de sorvete. Em comparação com a microscopia eletrônica, a desvantagem é a baixa resolução (Caillet et al., 2003).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização do experimento

A fabricação do sorvete foi realizada no Núcleo Industrial do Centro Tecnológico/Instituto de Laticínios Cândido Tostes (CT/ILCT), da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), em Juiz de Fora, Minas Gerais. As análises microestruturais e reológicas foram conduzidas nas instalações do Laboratório de Microestrutura e Engenharia de Alimentos, no Departamento de Ciências dos Alimentos e do Laboratório de Microscopia Eletrônica, no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras, em Lavras, Minas Gerais.

3.2 Fabricação do sorvete

Foi fabricada, em três repetições, uma mistura básica para sorvete lácteo.

Os ingredientes foram balanceados e posteriormente misturados, a uma temperatura de 50°C, em um tacho aberto de aço inoxidável provido de parede dupla por onde circulam o vapor ou a água de resfriamento.

Esta mistura foi dividida em dois lotes, tendo apenas um recebido adição de 0,05% de kapa-carragena (Figura 1). O lote ao qual não foi adicionado kapa-carragena foi levado, primeiramente, ao homogeneizador. Os dois lotes foram homogeneizados no primeiro estágio submetidos à pressão de 15,5 MPa (aproximadamente 2.250 psi) e, no segundo estágio, a mistura foi submetida à pressão de 3,4 MPa (493 psi). Após a homogeneização, as misturas foram pasteurizadas (65°C/30 minutos) e resfriadas (10°C) em um resfriador do tipo cascata.

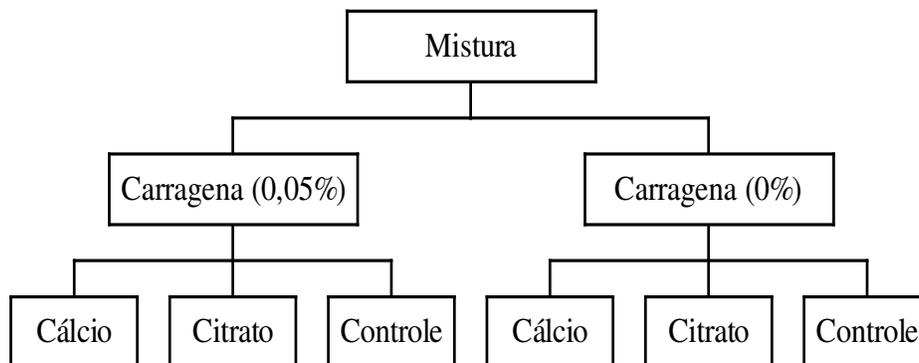


FIGURA 1. Fluxograma das etapas de preparação dos diferentes tratamentos do sorvete.

Posteriormente, os lotes foram subdivididos em três parcelas, às quais, em uma batedeira (ARNO, 3 litros), foram adicionados e misturados cloreto de cálcio (1 g/L), simulando a adição de cerca de 0,36 g/L de íons cálcio, citrato de sódio (0,5 g/L), simulando a adição de aproximadamente 0,4 g/L de íons citrato e um controle.

Os tratamentos da mistura foram encaminhados para a máquina produtora Inadal (Mod. DS-3) para a incorporação de ar (*overrun*) e o início do congelamento.

O sorvete foi embalado em potes de 1 litro hermeticamente fechado e armazenado em freezer (-18°C), pelo período de sete dias para completar o congelamento. As amostras foram transportadas em caminhão refrigerado e armazenadas por um período de 30, 60 e 90 dias para a execução das análises.

3.3 Análise físico-química

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicatas e consistiram na mistura preparada para a fabricação do sorvete e da determinação dos teores de gordura, proteína, açúcares redutores, açúcares não redutores, extrato seco total e cinzas. Os procedimentos analíticos foram executados no Laboratório de Pesquisas Físico-Químicas do Centro Tecnológico/Instituto de Laticínios Cândido Tostes/EPAMIG.

3.4 Microscopia ótica

As análises microscópicas foram realizadas após 30, 60 e 90 dias de armazenamento em embalagem hermeticamente fechada. As amostras de cada tratamento, armazenadas sob temperatura de refrigeração, foram coletadas, descongeladas e gotejadas em lâminas de microscopia. As lâminas foram fixadas no microscópio (Meiji) equipado com *cold stage* acoplado a um sistema de aquisição de imagens. As amostras foram recongeladas a uma taxa de congelamento, de aproximadamente, 0,4°C/minuto e as imagens foram adquiridas em intervalos de 1 minuto. Um *software* analisador de imagens (Sigma Scan-Pro 5.0) foi utilizado para mensurar o diâmetro e a área dos cristais de gelo de cada tratamento.

3.5 Viscosidade das amostras

As amostras de cada tratamento e tempo de armazenagem foram descongeladas e analisadas, à temperatura de 21°C, utilizando o Viscosímetro Brookfield RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc. USA).

3.6 Dessoramento das amostras descongeladas

As amostras de sorvete descongelado que apresentaram dessoramento foram encaminhadas ao funil de separação, onde foram obtidas e pesadas as frações do soro das amostras nos tempos de 30, 60 e 90 dias de estocagem.

3.7 Análise de textura

A análise da textura das amostras de cada tratamento e tempo de armazenagem foi realizada utilizando-se um texturômetro TA-XT2i (Texture Analyser). Foi adaptado uma probe com uma lâmina de 2 cm, simulando corte da massa.

3.8 Análise estatística

Foi utilizado um delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), num esquema em parcelas subdivididas, com fatorial 2x3 na parcela (com e sem carragena, adição de cloreto de cálcio, citrato de sódio e o controle respectivamente) e o fator tempo, 30, 60 e 90 dias na subparcela. As análises foram realizadas em programa apropriado SISVAR 4.3 (Ferreira, 1999), utilizando-se planilha eletrônica Excel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição do sorvete

A Tabela 1 apresenta os resultados para composição centesimal média das três repetições da mistura básica para sorvete.

TABELA 1. Composição centesimal média (porcentagem em massa) da mistura básica para sorvete.

Composição	Média (% em massa)	Desvio padrão
Extrato seco total	29,1	0,4
Gordura	4,9	0,1
Proteína	3,6	0,3
Açúcares não redutores	13,2	1,2
Açúcares redutores	6,9	0,4
Cinzas	0,5	0,1

De acordo com os dados (Tabela 1), é possível observar que as três repetições da mistura básica para sorvetes apresentaram um desvio padrão baixo entre si. Por meio deste resultado é possível inferir que, de modo geral, não houve uma variação considerável na composição média entre as repetições da mistura básica para sorvetes, garantindo maior homogeneidade entre as repetições.

De acordo com Brasil (1999), os resultados obtidos para a composição centesimal da mistura básica caracterizam o produto fabricado como sorvete lácteo.

4.2 Efeito dos aditivos na viscosidade do sorvete

Os resultados da viscosidade média da calda preparada para a fabricação do sorvete encontram-se na Tabela 2, segundo os quais constata-se que a adição de carragena aumentou significativamente ($p < 0,05$) o valor médio da viscosidade. As amostras ausentes da adição de carragena apresentaram baixa viscosidade em comparação com os valores obtidos para as amostras adicionadas de carragena. As amostras adicionadas de cálcio ou citrato, na presença ou na ausência de carragena, não interferem de maneira estatisticamente significativa na viscosidade da calda para sorvetes.

TABELA 2. Valores médios da viscosidade da calda preparada para a fabricação de sorvetes.

Carragena	Médias ¹ (mPa.s)
Com	230,13 a
Sem	26,31 b

¹ Médias verticais seguidas por letras distintas diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste de Scott-Knott.

Os valores da viscosidade média das amostras de sorvete descongelado armazenados no tempo de 30, 60 e 90 dias encontram-se na Tabela 3. Observa-se que a adição de carragena aumenta significativamente a viscosidade da massa e a adição de cálcio em amostras adicionadas de carragena resulta em valores médios de viscosidade mais altos ($p < 0,05$).

TABELA 3. Valores médios da viscosidade das amostras de sorvete descongelado

Aditivo	Médias ¹ (mPa.s)	Médias ¹ (mPa.s)
	Carragena (0,05%)	Carragena (0%)
Cálcio	55,47 a	19,36 c
Citrato	44,02 b	20,16 c
Ausência	43,40 b	19,29 c

¹ Médias horizontais e verticais, seguidas de letras distintas, diferem entre si a 5% de significância, pelo teste de Scott-Knott. Médias verticais e horizontais seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo nível de significância.

Para as amostras adicionadas de citrato e para as amostras sem adição de cálcio ou citrato, não se observa variação significativa entre os valores obtidos. Também não se observa variação estatisticamente significativa ($p > 0,05$) para os valores obtidos da viscosidade de cada tratamento, em função do tempo de armazenagem.

Fennema (1991) descreve que a adição de estabilizantes polissacarídeos aumenta significativamente a viscosidade e, quando usados na proporção correta, conferem ao produto uma textura mais suave. Os estabilizantes possuem a capacidade, numa solução, de aumentar a viscosidade e formar géis, devido à capacidade de retenção de grande quantidade de água (água de hidratação) resultante da atividade mútua destes compostos que formam pontes de hidrogênio entre si. Além de ligar-se com a água de hidratação, o produto pode se estruturar, formando uma rede tridimensional que reduz ainda mais a mobilidade da água livre. A estabilidade do produto depende do grau de hidratação e das cargas das partículas que o compõem.

As variações encontradas na viscosidade entre os tratamentos podem ser explicadas pela capacidade que certos polissacarídeos de cadeia longa têm de interagir com átomos bivalentes, como o cálcio.

4.3 Dessoramento do sorvete após o descongelamento

Nas amostras adicionadas de carragena e cálcio, observa-se que, após descongelamento do sorvete, ocorreu uma separação em duas fases diferentes, denominada de dessoramento do produto.

Nas amostras adicionadas de citrato e carragena e nas amostras sem adição de cálcio, citrato ou carragena, não se observa, durante o descongelamento do sorvete, separação em fases dos ingredientes que o compõe.

Os resultados para porcentagem, em massa de soro, das amostras adicionadas de carragena e cálcio são mostrados na Tabela 4. Através dos resultados observa-se que ocorre um dessoramento do produto e este diminuiu em função do tempo de estocagem. As amostras armazenadas no tempo de 30 dias apresentaram maior porcentagem de soro que as amostras armazenadas no tempo de 60 e 90 dias.

Segundo Schorsch et al. (2000), a fase mais densa é composta pelos sólidos solúveis do sorvete que incluem os açúcares, proteínas solúveis do leite, minerais, etc. A fase menos densa é composta pelas gorduras, caseínas e carragena interagindo entre si, formando a emulsão estabilizada no processo de incorporação de ar e congelamento do sorvete.

TABELA 4. Porcentagem, em massa de soro, das amostras adicionadas de carragena e cálcio, em função do tempo de estocagem.

Tempo (dias)	Médias ¹ (%) soro
30	39,97 a
60	35,06 b
90	27,63 c

¹Médias seguidas de letras distintas diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste de Scott-Knott.

O cálcio adicionado ou o cálcio naturalmente encontrado no meio de solução, como no caso do leite que, segundo Fox e Mcsweeney (1998), pode variar em diferentes concentrações, interagem com os grupamentos eletronegativos das cadeias dos polissacarídeos, formando pontes entre uma molécula e outra. Estas interações de caráter iônico entre um átomo de cálcio e as estruturas eletronegativas dos polissacarídeos que, segundo Solomons (1996), são de caráter mais fortes do que as interações de hidrogênio entre as estruturas das moléculas de polissacarídicas e a água. Conseqüentemente, ocorre uma competição entre as ligações de hidrogênio formadas pelas moléculas de água e as ligações iônicas formadas pelos átomos de cálcio. Os géis ficam mais firmes e, com isso, ocorre o dessoramento do sorvete.

Segundo Fox e Mcsweeney (1998), com o passar do tempo, parte do cálcio presente se insolubiliza durante o congelamento e, com isso, as moléculas de água retomam as interações entre as moléculas dos polissacarídeos, reduzindo a quantidade de água livre e, conseqüentemente, diminuindo o dessoramento do sorvete.

4.4 Efeito dos aditivos na textura do sorvete

Os valores médios para a resistência ao corte e adesividade das amostras de sorvete congeladas preparadas com diferentes formulações encontram-se nas Tabelas 5 e 6.

Os resultados para textura (Tabelas 5 e 6) mostram que a adição de carragena influencia na massa dos sorvetes. As amostras adicionadas de carragena apresentaram um menor resultado para resistência à penetração e uma adesividade maior. Não se observa influência da adição de cálcio ou citrato na resistência à penetração ou adesividade entre os diferentes tratamentos e tempos de estocagem. Segundo os resultados, pode-se inferir que os sorvetes adicionados de carragena apresentaram uma melhor textura em comparação aos sorvetes sem adição da carragena.

TABELA 5. Valores médios dos resultados medidos para textura (resistência ao corte) de amostras de sorvetes congeladas.

Carragena	Médias ¹ (N)
Com	10,94 a
Sem	24,63 b

¹ Médias verticais seguidas por letras distintas diferem entre si a 5% de significância, pelo teste de Scott-Knott.

TABELA 6. Valores médios dos resultados medidos para textura (adesividade) de amostras de sorvete congeladas.

Carragena	Médias ¹ (N)
Com	- 0,00383 a
Sem	- 0,00708 b

¹ Médias verticais seguidas por letras distintas diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste de Scott-Knott.

De acordo com Fennema (1993), os estabilizantes são amplamente utilizados em alimentos, devido às características texturométricas, estruturais e funcionais, proporcionando estabilidade a emulsões, suspensões e espumas e pelas suas propriedades espessantes em geral.

4.5 Cristalização da água nas amostras de sorvete

As fotomicrografias mostradas na Figura 3 ilustram a dinâmica do processo de cristalização da água e a fusão dos cristais de gelo em amostras de sorvete sem adição de aditivos. As fotomicrografias tornam possível a observação da formação de uma fase cristalina e uma fase amorfa nas amostras de sorvete, durante o processo de congelamento.

Nas fotomicrografias mostradas nas Figuras 3A e 3B não se observa nenhuma alteração nos 2 minutos iniciais do processo de abaixamento da temperatura das amostras, com taxa de resfriamento constante de 0,4°C/min.

Na Figura 3C, observa-se a imagem da amostra obtida no instante (t = 3 minutos), que representa flutuações aleatórias de densidade, mudança na estrutura e formação de pequenas estruturas de gelo, que são os núcleos de cristalização.

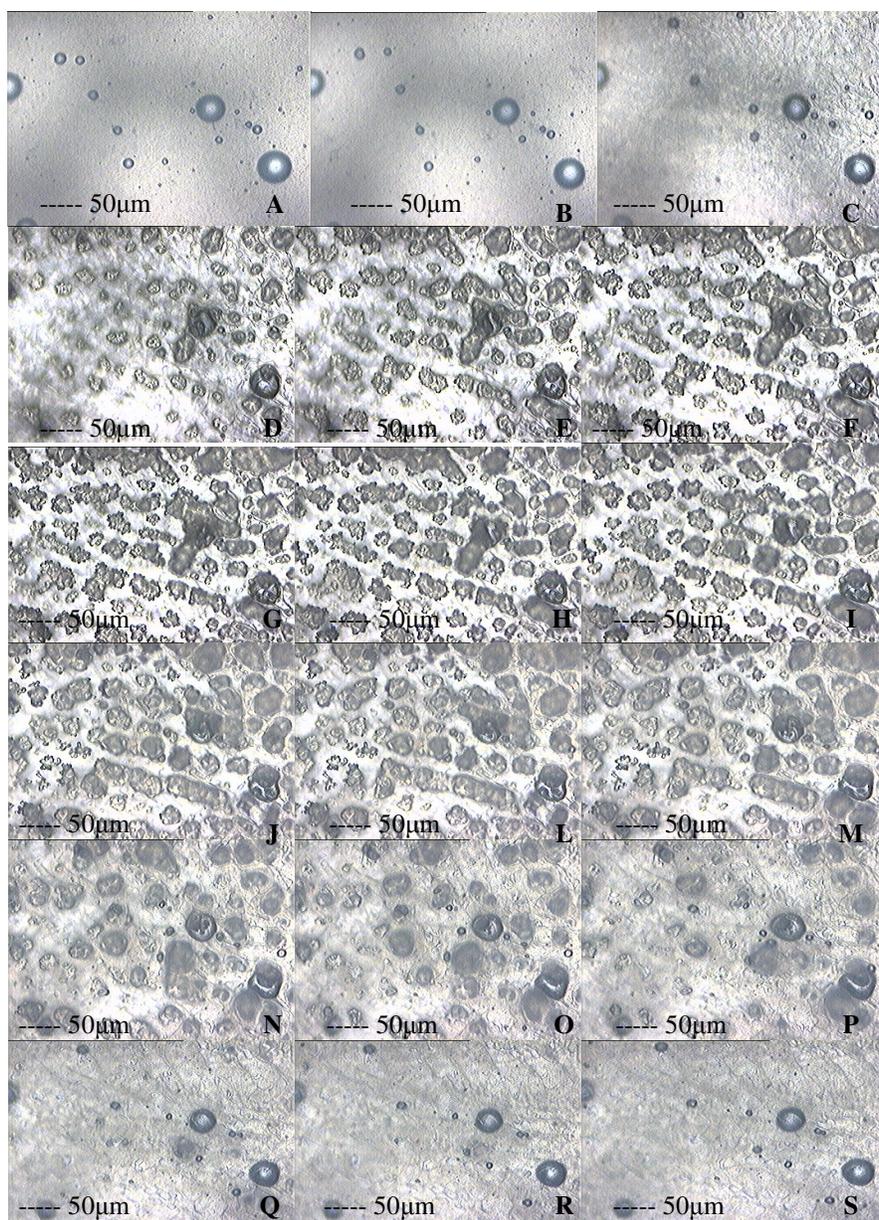


FIGURA 3. Fotomicrografias do congelamento (A-I), seguido do descongelamento (J-L) do sorvete ao microscópio ótico com imagens obtidas em intervalos de 1 minuto.

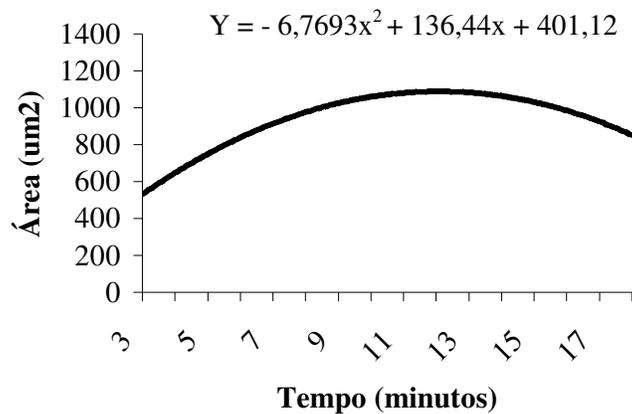


FIGURA 4. Dinâmica do crescimento dos cristais de gelo em função do tempo de congelamento ($R = 0,98$).

As seqüências de fotomicrografias (Figura 3, C-I) ilustram o processo de crescimento dos cristais de gelo a partir da formação desses núcleos a uma taxa de crescimento $tx = 100 \mu\text{m}^2/\text{minuto}$ (Figura 4), durante o congelamento da amostra de sorvete do instante $t = 3$ minutos até 11 minutos.

O processo de fusão (derretimento) dos cristais de gelo presentes em sorvete está mostrado nas fotomicrografias da Figura 3, J-S. A fotomicrografia mostrada na Figura 3J ilustra a junção dos cristais de gelo formando grandes estruturas durante um pequeno intervalo de tempo de oscilação da temperatura. As etapas seguintes mostram o processo de fusão do gelo com o aumento da temperatura.

A aglomeração do gelo que se observa na Figura 3J, durante a oscilação de temperatura em um curto intervalo de tempo produzindo estruturas maiores, caracteriza um processo de recristalização, de grande importância para a qualidade do sorvete. A formação de grandes estruturas de cristais de gelo confere o aspecto arenoso do sorvete.

Fatores como armazenamento inadequado e transporte do produto são os principais responsáveis pelo fenômeno observado. É durante estes procedimentos que se têm as maiores oscilações de temperatura e, conseqüentemente, os maiores problemas a serem enfrentados.

A desestabilização da emulsão decorrente da formação de cristais de gelo pode ser observada comparando-se as fotomicrografias das Figuras 3A e 3S com as alterações das estruturas antes e após descongelamento.

Segundo Donhowe & Hartel (1996), o fenômeno observado pode ser explicado pela exploração do estado vítreo e a teoria da nucleação. Com o resfriamento do produto, o gelo começa a formar e, virtualmente, os constituintes não aquosos são rejeitados dos cristais de gelo e permanecem como parte da fase não congelada. Conseqüentemente, a concentração dos solutos na fase não congelada aumenta e seu ponto de congelamento diminui. Com resfriamento contínuo à formação de gelo associada à concentração da fase não congelada, os solutos eventualmente atingem suas respectivas concentrações de saturação. A temperatura que os solutos atingem a saturação é o ponto eutético e esta temperatura é específica para cada soluto.

A fase não congelada pode se transformar, durante o resfriamento, passando de um estado gomoso (*rubbery*), não congelado para um estado vítreo. A conversão é mais provável se a temperatura é baixa e substâncias de alto peso molecular estão presentes. A temperatura com a qual a fase não congelada passa de um estado gomoso a um estado vítreo é chamada de a temperatura de transição vítrea. Quando a máxima cristalização de gelo ocorre durante o congelamento, a composição do sistema binário segue a curva do ponto de congelamento.

A característica mais notável do estado vítreo é sua alta viscosidade. A criação deste estado de alta viscosidade é de considerável importância, visto que

inibe a velocidade com que mudanças físicas e químicas podem ocorrer (Fennema, 1991).

Durante o derretimento dos cristais de gelo, a água separada pelo congelamento se mistura novamente à solução supersaturada, a uma taxa de diluição bastante lenta, possibilitando a formação de duas fases, uma mais concentrada e outra mais diluída.

Estes fatores explicam claramente a separação das fases cristalinas formadas pelos cristais de gelo e a fase amorfa, observada como a parte não congelada da amostra de sorvete durante o congelamento.

4.6 Efeito dos aditivos no processo de recongelamento da água no sorvete

Nas Figuras 5 a 10 observam-se as fotomicrografias das estruturas formadas no processo de recongelamento do gelo dos diferentes tratamentos dos sorvetes. As fotomicrografias (Figura 5) ilustram o congelamento das amostras adicionadas de carragena e cálcio. O tratamento adicionado de carragena e citrato, o tratamento adicionado de carragena e ausente de aditivo, o tratamento ausente de carragena e adicionado de cálcio, o tratamento ausente de carragena adicionado de citrato e o congelamento de uma amostra adicionada ausente da adição de carragena, cálcio ou citrato (controle), estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10.

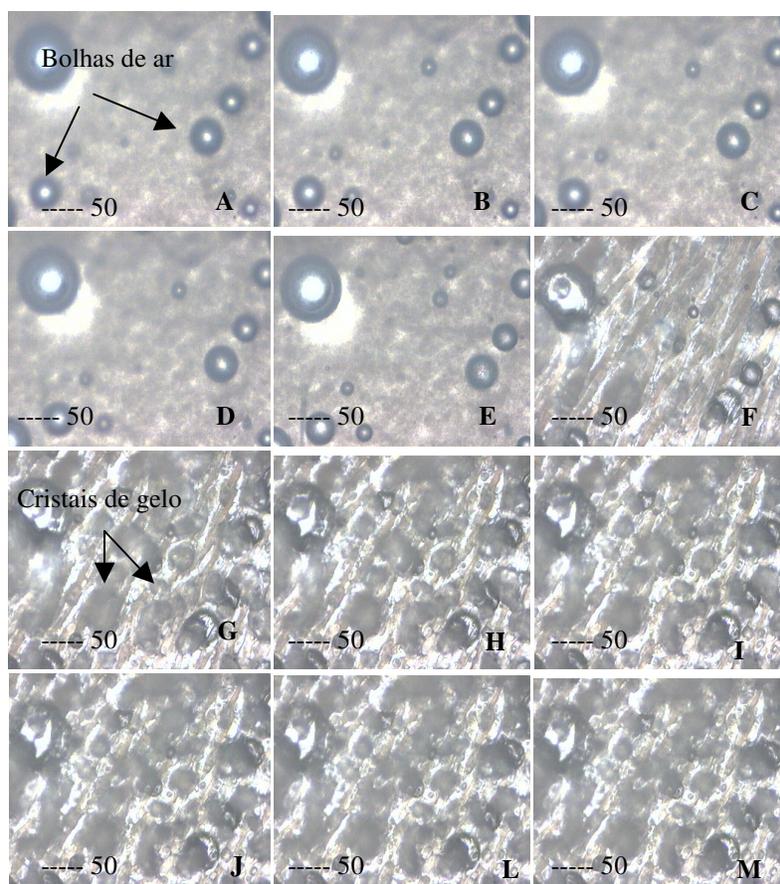


FIGURA 5. Fotomicrografias da seqüência do congelamento de uma amostra de sorvete adicionado de carragena (0,05%) e cloreto de cálcio (1g/L), com imagens obtidas em intervalos de 1 minuto.

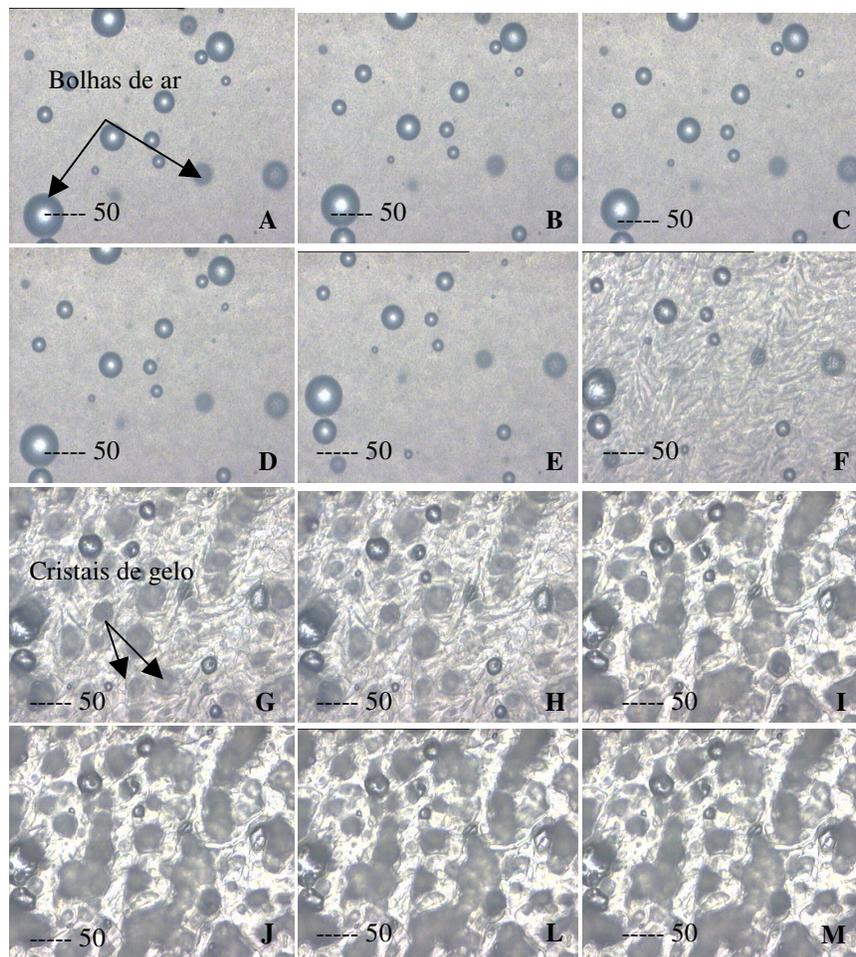


FIGURA 6. Fotomicrografias da seqüência de congelamento de uma amostra de sorvete adicionado de carragena (0,05%) e citrato de sódio (0,5g/L), com imagens obtidas em intervalos de 1 minuto.

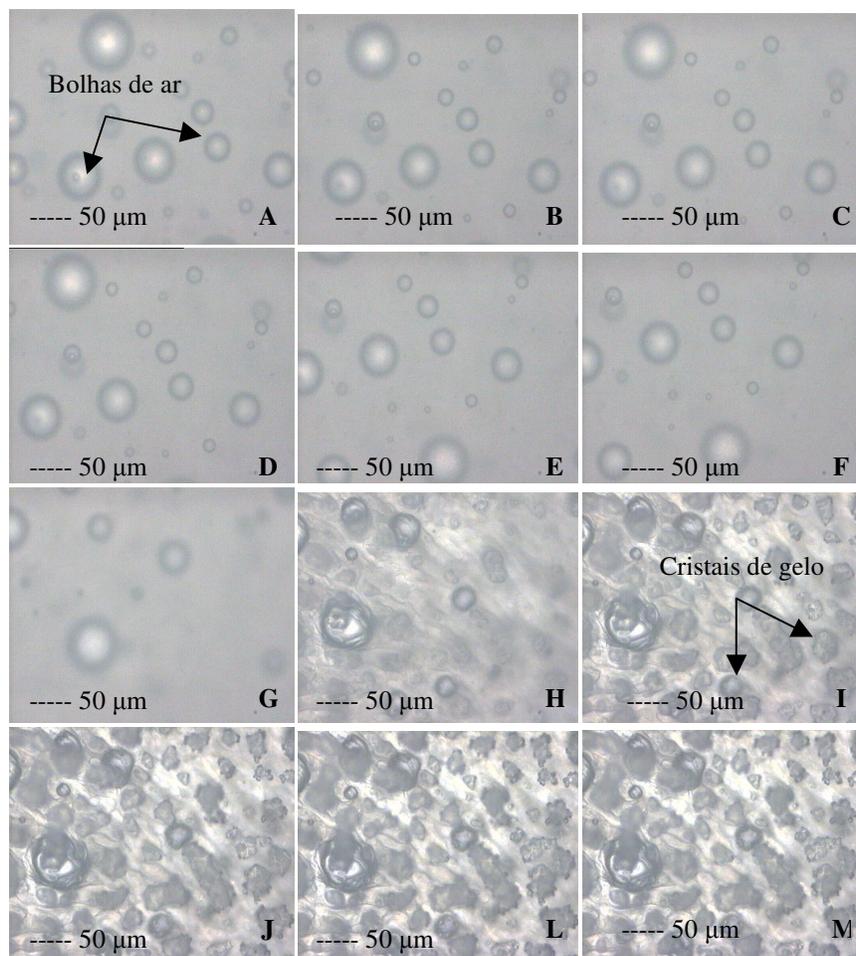


FIGURA 7. Fotomicrografias da seqüência de congelamento de uma amostra de sorvete adicionado de carragena (0,05%) e ausente de aditivo, com imagens obtidas em intervalos de 1 minuto.

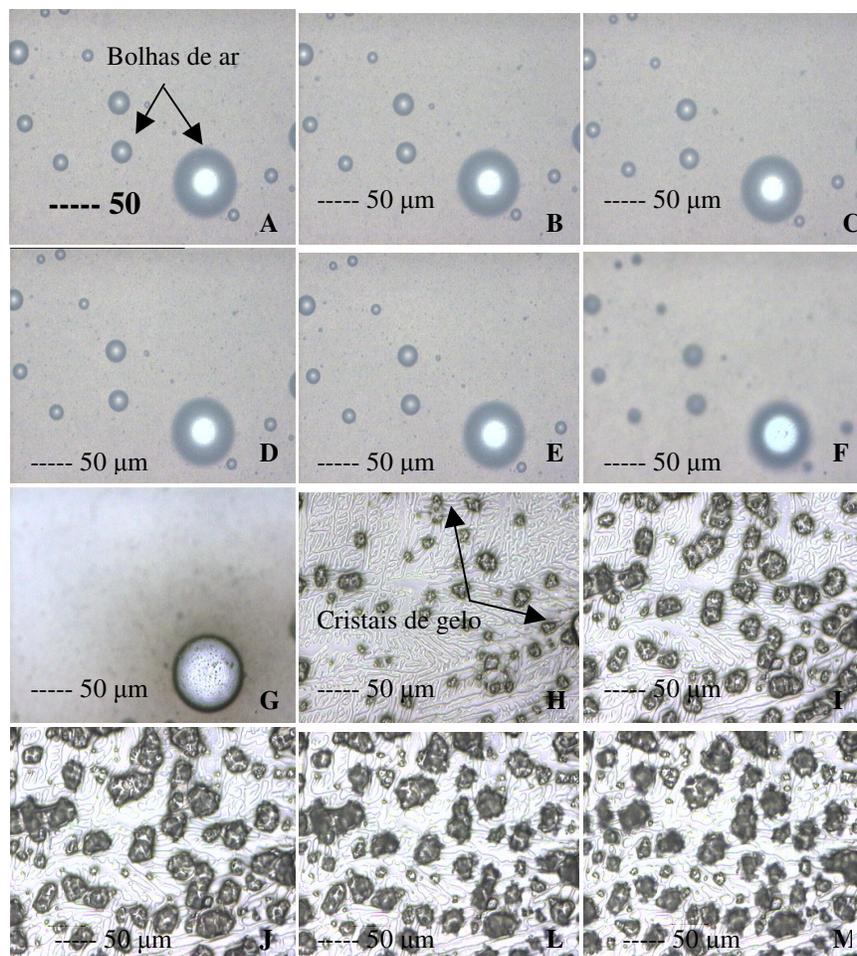


FIGURA 8. Fotomicrografias da seqüência de congelamento de uma amostra de sorvete ausente da adição de carragena e adicionada de cloreto de cálcio (1g/L), com imagens obtidas em intervalos de 1 minuto.

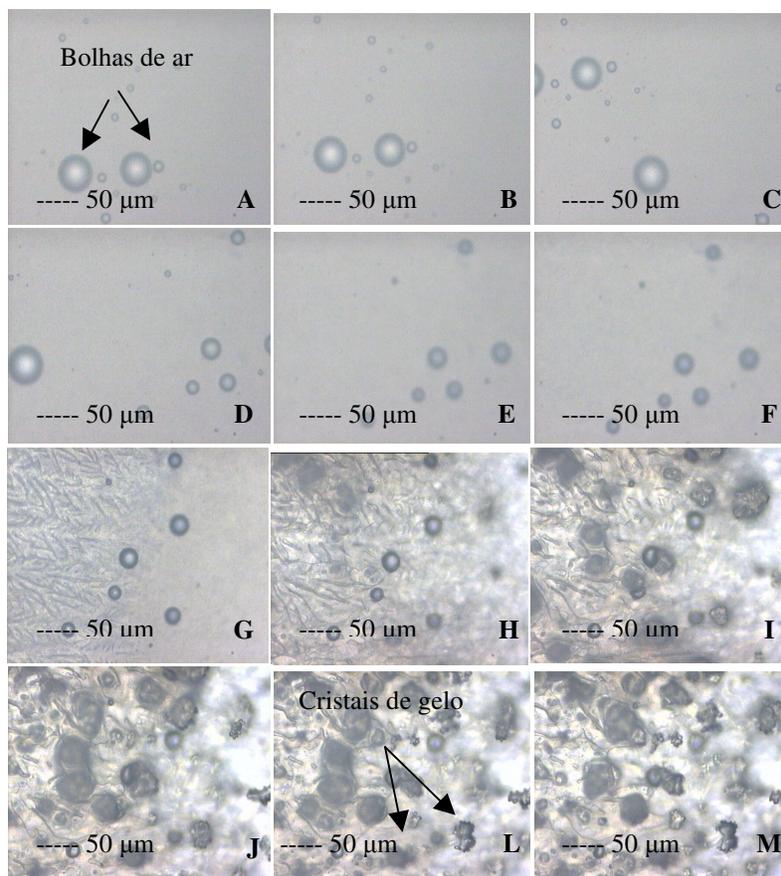


FIGURA 9. Fotomicrografias da seqüência de congelamento de uma amostra de sorvete ausente de carragena e adicionado de citrato de sódio (0,5 g/L), com imagens obtidas em intervalos de 1 minuto.

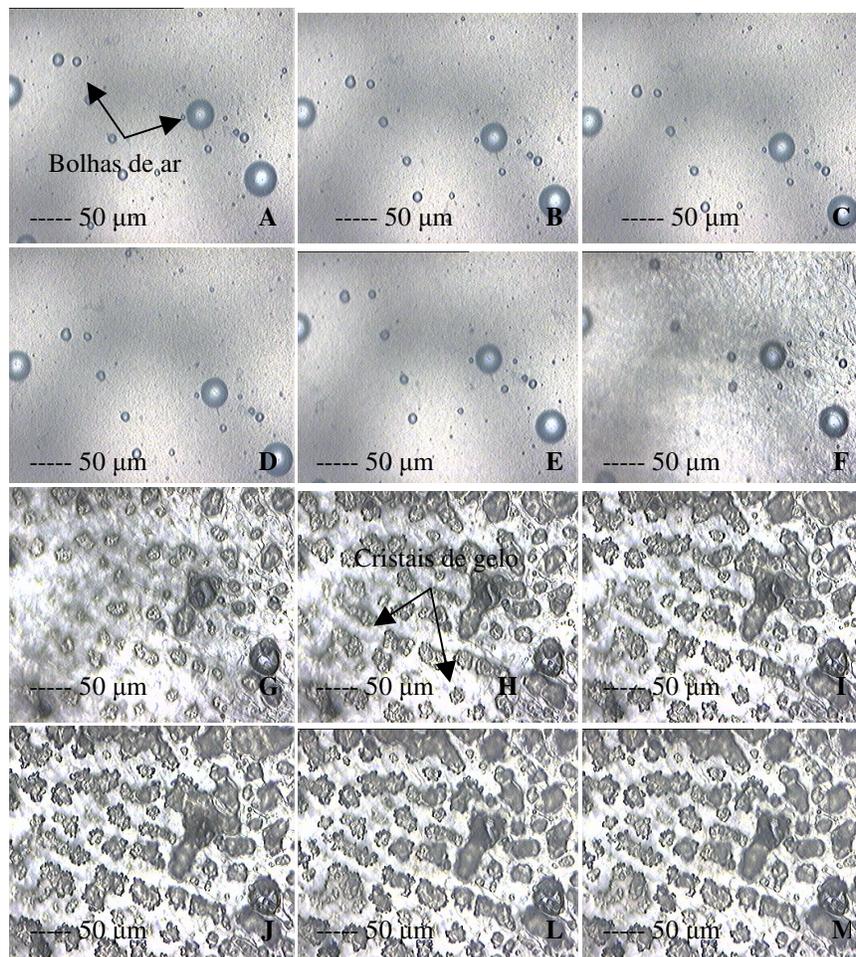


FIGURA 10. Fotomicrografias da seqüência de congelamento de uma amostra de sorvete ausente da adição de carragena e aditivo, com imagens obtidas em intervalos de 1 minuto.

As estruturas que aparecem em formato esférico são as bolhas de ar incorporadas ao sorvete e as estruturas observadas em formato geométrico irregular são os cristais de gelo formados durante o processo de recristalização.

Com auxílio da medida do tamanho médio dos cristais de gelo em cada amostra de sorvete ilustrado pelas fotomicrografias descritas pela seqüência (Figura 5 a 10), é possível observar uma variação estatisticamente significativa entre os diferentes tratamentos.

A variação no tamanho do cristal de gelo de uma amostra de sorvete adicionada de carragena (0,05%) e cloreto de cálcio (1g/L), para os tempos de estocagem de 30, 60 e 90 dias, com imagens obtidas no mesmo instante ($t = 10$ minutos), está ilustrada na Figura 11.

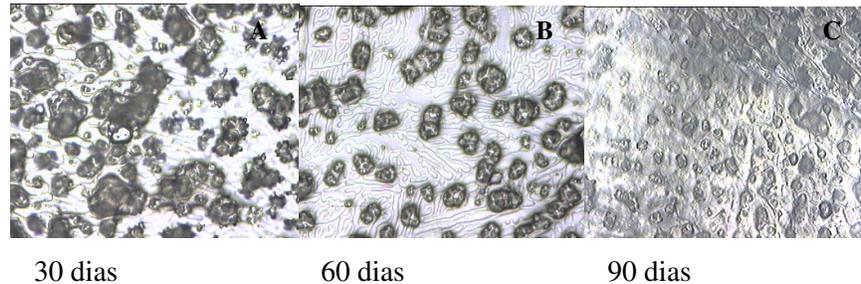


FIGURA 11. Fotomicrografias de uma amostra de sorvete adicionada de carragena (0,05%) e cloreto de cálcio (1g/L), nos tempos de 30, 60 e 90 dias, respectivamente.

Os valores médios das áreas e dos diâmetros de cristais de gelo, em amostras de sorvete, em diferentes tempos de estocagem estão relacionados nas Tabelas 7 e 8. De acordo com as comparações estatísticas das médias das áreas e diâmetros dos cristais de gelo (Tabelas 7 e 8), a adição de carragena não influenciou de forma significativa ($p > 0,05$) o tamanho médio dos cristais de gelo entre as amostras adicionadas de cálcio, citrato ou ausentes da adição destes aditivos. Nas amostras adicionadas de cálcio, associadas à adição de carragena, foi observada uma diminuição do tamanho médio dos cristais de gelo durante o tempo de estocagem. Nas amostras adicionadas de citrato e nas amostras

ausentes da adição de aditivo, a carragena teve o efeito estabilizador do tamanho dos cristais de gelo, durante o processo de recongelamento. Na ausência de carragena, as amostras adicionadas de cálcio mantiveram o tamanho médio dos cristais de gelo e, nas amostras adicionadas de citrato, a ausência de carragena foi importante na diminuição dos cristais de gelo, durante o tempo de estocagem.

Observando o efeito dos aditivos, a adição de cálcio aumentou significativamente ($p < 0,05$) o tamanho médio dos cristais de gelo em comparação aos outros tratamentos. Entre as amostras adicionadas de cálcio e carragena, foi observada variação significativa no tamanho médio dos cristais de gelo, em função do tempo de 30, 60 e 90 dias de estocagem.

TABELA 7. Valores médios das áreas dos cristais de gelo em amostras de sorvete, em diferentes tempos de estocagem.

Aditivo	Tempo (dias)	Médias ¹ (μm^2)	
		Carragena (0,05%)	Carragena (0%)
Cálcio	30	1787,07 a1	1434,73 a1
Cálcio	60	1458,80 a2	1399,91 a1
Cálcio	90	664,65 a3	956,85 a1
Citrato	30	987,07 b1	1514,96 b1
Citrato	60	839,51 b1	958,04 b2
Citrato	90	836,56 b1	383,15 b3
Ausência	30	1126,49 b1	1072,40 b1
Ausência	60	862,80 b1	832,77 b2
Ausência	90	856,81 b1	369,19 b3

¹ Médias verticais seguidas de letras e números distintos diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste de Scott-Knott. Médias horizontais seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott. Médias verticais seguidas pelo mesmo número não diferem entre si.

TABELA 8. Valores médios dos diâmetros dos cristais de gelo em amostras de sorvete, em diferentes tempos de estocagem.

Aditivo	Tempo (dias)	Médias ¹ (µm)	
		Carragena (0,05%)	Carragena (0%)
Cálcio	30	45,49 a1	40,79 a1
Cálcio	60	41,12 a2	40,47 a1
Cálcio	90	28,14 a3	33,17 a1
Citrato	30	34,28 b1	40,60 b1
Citrato	60	31,68 b1	33,63 b2
Citrato	90	31,41 b1	21,33 b3
Ausência	30	36,70 b1	35,78 b1
Ausência	60	32,26 b1	31,14 b2
Ausência	90	31,39 b1	20,76 b3

¹ Médias verticais seguidas de letras e números distintos diferem entre si, a 5% de significância pelo teste de Scott-Knott. Médias horizontais seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott. Médias verticais seguidas pelo mesmo número não diferem entre si.

O gráfico da Figura 12 mostra o tamanho médio dos cristais de gelo nas amostras adicionadas de carragena armazenadas durante os períodos de 30, 60 e 90 dias.

De acordo com o gráfico da Figura 12, observa-se que, no tempo de 30 dias de estocagem, em presença de carragena, a interação do cálcio e os demais sistemas do sorvete aumentaram significativamente o tamanho médio dos cristais de gelo. Porém, nestas mesmas amostras adicionadas de carragena e submetidas ao tempo de 60 e 90 dias de estocagem, a adição de cálcio diminuiu consideravelmente o tamanho médio de cristal de gelo em comparação aos demais tratamentos.

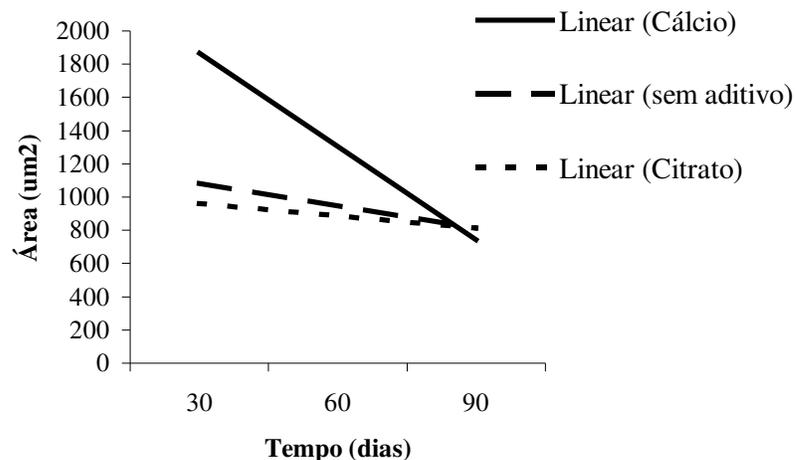


FIGURA 12. Tamanho médio dos cristais de gelo nas amostras adicionadas de carragena ($R= 1$), em função do tempo de 30, 60 e 90 dias de estocagem.

Os resultados mostrados nas Tabelas 7 e 8 indicam que a presença de cálcio induz a formação de cristais de gelo maiores durante o recongelamento das amostras de sorvetes adicionadas de carragena e cálcio, quando comparados com os resultados da amostra controle. Também pode ser observado que o tamanho médio destes cristais é menor quanto maior for o tempo de armazenamento. Estes comportamentos são justificados, provavelmente, pela atuação do cálcio no rompimento da barreira protetora que a carragena oferece à caseína, produzindo um alto grau de dessoramento. As moléculas de água livre presentes no soro são favoráveis ao crescimento de grandes cristais de gelo.

Este dessoramento é menor quanto maior for o tempo de armazenamento, com redução do tamanho médio dos cristais de gelo durante o

recongelamento. Com o abaixamento da temperatura e formação dos cristais de gelo, ocorre a concentração do cálcio iônico na fase não congelada, caracterizada por alta viscosidade e mobilidade molecular reduzida. A atividade do cálcio iônico na interação com as macromoléculas (carragena e caseína) diminui com o tempo, devido à reorganização destes em agregados moleculares (cálcio insolubilizado) Estes agregados atuam como sítios para nucleação heterogênea resultando em menor grau de dessoramento e de cristais de gelo de tamanho reduzido.

A adição de citrato, em comparação aos outros tratamentos, não influenciou de forma significativa o tamanho médio dos cristais de gelo. Nas amostras de sorvete adicionadas de carragena, o tamanho médio dos cristais manteve-se estabilizado ao passo que, nas amostras ausentes de carragena, a adição de citrato diminuiu de forma significativa ($p < 0,05$) o tamanho dos cristais durante o tempo de estocagem.

Um gráfico do tamanho médio dos cristais de gelo nas amostras ausentes da adição de carragena, armazenados durante os períodos de 30, 60 e 90 dias, encontra-se na Figura 13.

Observa-se, pelo gráfico da Figura 13, que a adição do citrato nas amostras sem carragena interagiu de tal forma com os componentes dos sistemas, que sua adição diminuiu consideravelmente ($p < 0,05$) o tamanho médio dos cristais de gelo, nos tempos de 60 e 90 dias de estocagem.

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras de sorvetes sem adição de cálcio ou citrato, constata-se que a presença de carragena estabilizou o tamanho médio dos cristais de gelo durante o tempo de estocagem, ao passo que, nas amostras ausentes de carragena, houve diminuição no tamanho dos cristais.

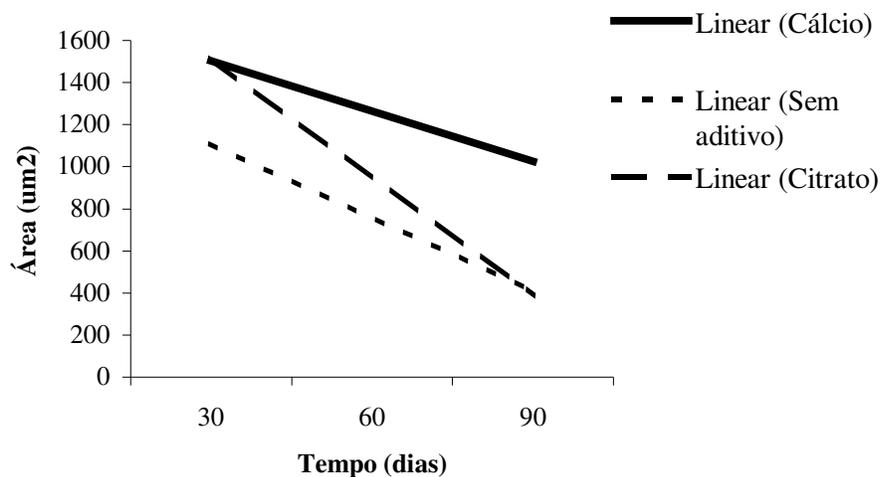


FIGURA 13. Tamanho médio dos cristais de gelo em amostras sem adição de carragena, em função do tempo de 30, 60 e 90 dias de estocagem.

Os gráficos das Figuras 14 e 15 apresentam as variações no tamanho médio dos cristais de gelo, nas amostras adicionadas de cálcio, na presença de carragena e nas amostras adicionadas de citrato, na ausência de carragena, depois de aplicada uma análise de regressão linear, em função dos tempos de 30, 60 e 90 dias de estocagem.

Os gráficos das Figuras 14 e 15 mostram a diminuição do tamanho médio dos cristais de gelo, em função do tempo de 30, 60 e 90 dias de estocagem. Comparando-se as retas obtidas, verifica-se uma maior inclinação nas retas plotadas para as amostras adicionadas de citrato e cálcio, em sorvetes com e sem a adição de carragena, respectivamente. As amostras ausentes da adição de qualquer aditivo apresentaram uma reta em função do tempo de estocagem, com uma inclinação menor do que as outras retas obtidas.

Os coeficientes angulares das retas descritas para a variação das áreas dos cristais de gelo em amostras de sorvete durante os tempos de 30, 60 e 90 dias de estocagem, encontram-se na Tabela 9. Os coeficientes angulares da Tabela 9 mostram que a adição de citrato, associada à ausência de carragena e a adição de cálcio associada à adição de carragena diminuíram de forma considerável o tamanho médio dos cristais de gelo, nos tempos de 30, 60 e 90 dias de armazenagem, em comparação com as amostras ausentes de carragena, cálcio ou citrato.

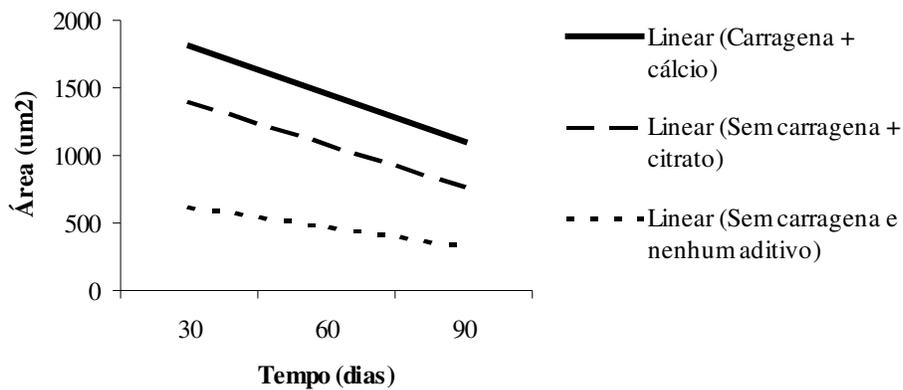


FIGURA 14. Análise de regressão linear ($R = 1$) para médias das áreas dos cristais de gelo em amostras de sorvete, durante tempo de 30, 60 e 90 dias de estocagem.

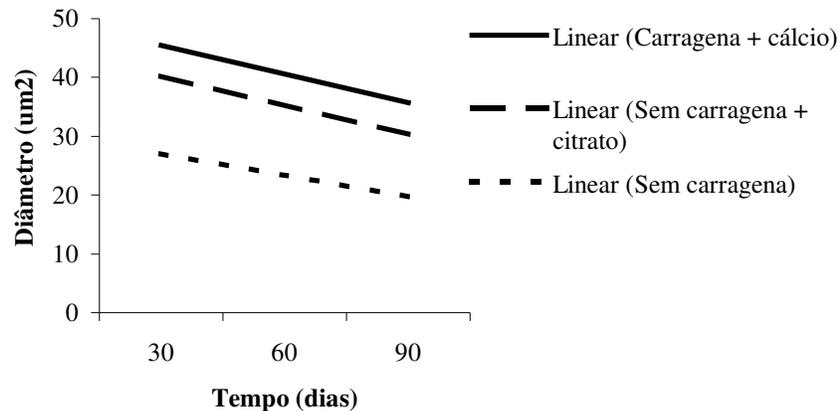


FIGURA 15. Análise de regressão linear ($R = 1$) para média dos diâmetros dos cristais de gelo, nos tempos de 30, 60 e 90 dias de estocagem

TABELA 9. Comparação dos coeficientes angulares das curvas descritas para o tempo de estocagem.

Amostra de sorvete	Coefficientes Angulares (b_1)
Carragena + cálcio	- 18,71a
Ausente de carragena + citrato	-18,86 b
Ausente de carragena e aditivo	-11,72 c

¹ Médias seguidas de letras distintas diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste de Scott-Knott.

Segundo Fox e Mcsweeney (1998), quando se adiciona cloreto de cálcio ao leite ou quando o leite possui uma grande variação na quantidade de cálcio solúvel, devido à sazonalidade e à individualidade de cada animal, ocorre uma diferença no potencial osmótico. No intuito de equilibrar esta diferença no potencial osmótico, os nanoclusters de fosfato de cálcio coloidal ligado à serina presente na caseína do leite se saturam devido à absorção de grande parte do

cálcio solúvel presente no meio. Quando o sorvete é submetido ao congelamento e, dessa forma, ao tempo de armazenagem, os nanoclusters de fosfato de cálcio coloidal passam a liberar para o meio, de forma gradativa, cálcio absorvido mais o cálcio presente anteriormente na forma de cálcio solúvel.

Com o congelamento do leite presente no sorvete, a água pura se cristaliza, tornando o líquido não congelado mais saturado com respeito a vários sais, inclusive o cálcio. Estes íons cálcio interagem com a carragena que, por sua vez, os distribui com maior eficiência e, de acordo com Skoog (2006), basta que apenas quatro ou cinco átomos de cálcio se unam para formar núcleos para o crescimento dos cristais de gelo.

No primeiro mês de estocagem do sorvete, as amostras adicionadas de cálcio apresentaram um maior tamanho médio de cristal de gelo do que os demais tratamentos. Entretanto, foi observado que, durante o tempo 60 e 90 dias de armazenagem, a adição de carragena, associada à presença de cálcio, diminuiu de forma significativa o tamanho médio dos cristais de gelo. Este resultado pode ser explicado pelo princípio da teoria da nucleação. De acordo com modelo proposto (Figura 16), como o cálcio é liberado de forma gradativa, infere-se que, durante o primeiro mês, a taxa de cálcio insolubilizado foi menor do que a do segundo e a do terceiro mês de estocagem. Como é necessária uma grande quantidade de pequenos núcleos para se ter menores cristais de gelo, conseqüentemente, este requisito foi obtido apenas no terceiro mês de estocagem.

A associação com a carragena foi importante no processo, uma vez que a sua ausência nos tratamentos adicionados de cálcio manteve estável o tamanho médio dos cristais.

Langendorff et al. (2000) descrevem que a estrutura da carragena em solução torna-se negativamente carregada. Quando o cálcio é liberado para o meio, as cargas negativas da carragena interagem com o cálcio, de modo a

formar pontes entre uma molécula de carragena e outra, aumentando a viscosidade. Fennema (1998) descreve que a adição de minerais assim como sua presença em solução especificamente cátions bivalentes podem interagir com as estruturas de diversos hidrocolóides de modo a influenciar no aumento ou diminuição da viscosidade. Este fato pode ser confirmado pelos dados da Tabela 3. As amostras de sorvete adicionadas de cálcio e carragena, quando descongeladas, mostraram uma viscosidade estatisticamente maior do que a dos demais tratamentos.

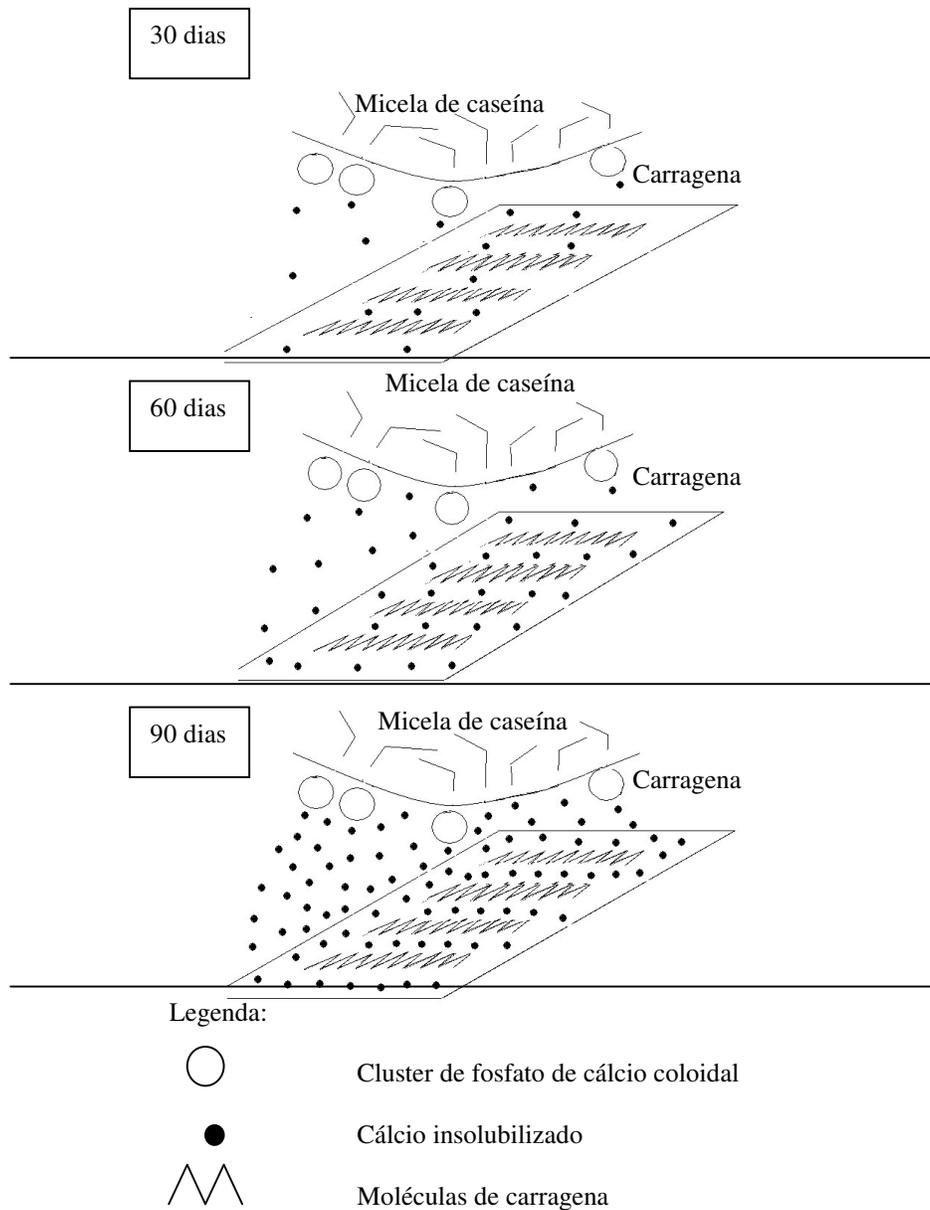


FIGURA 16. Modelo proposto para a quantidade de cálcio em interação com a carragena, nos tempos de 30, 60 e 90 dias de estocagem do sorvete.

Este mesmo efeito não foi observado nas amostras adicionadas de cálcio ausentes de carragena. A interação dos átomos de cálcio com as estruturas negativamente carregadas da carragena forma pontes entre uma molécula e outra e, com isso, potencializa a viscosidade. Assim, os átomos de cálcio se distribuem de forma mais homogênea na massa de sorvete podendo ser utilizados pelas moléculas de água como núcleos para o processo de recristalização. Nas amostras adicionadas de cálcio e ausentes de carragena, o cálcio liberado para o meio não possui as cargas da carragena para se orientar e, dessa forma, distribuir-se uniformemente na massa. Desta forma, possivelmente, quando eles são liberados para o meio, na ausência de carragena, eles se aglomeram e não se distribuem uniformemente na massa, formando estruturas maiores e em menor quantidade que os núcleos em presença de carragena.

A adição de citrato nas amostras de sorvete adicionados de carragena não influenciou, de forma significativa, o tamanho médio dos cristais de gelo, visto que nas amostras ausentes de carragena, que o citrato minimizou o tamanho médio dos cristais de gelo, durante o tempo de estocagem. A carragena adicionada ao meio interage com a kapa-caseína do leite, segundo Langendorff et al. (2000) e dessa forma, age protegendo os nanoclusters de fosfato de cálcio coloidal e o cálcio iônico, além de interagir com o cálcio solúvel. A adição de citrato, neste caso, não interfere de forma significativa no tamanho médio dos cristais de gelo. Na ausência de carragena, o efeito da adição de citrato é observado.

De acordo com Fox e Mcsweeney (1998), a adição de citrato ao leite reduz as concentrações do cálcio iônico e do fosfato de cálcio coloidal presente na caseína do leite e aumenta, significativamente, a quantidade do cálcio solúvel. Com o efeito do congelamento e o tempo de estocagem, a taxa de liberação de cálcio solúvel complexado pelo citrato aumenta e conseqüentemente um maior

número de pequenos núcleos para a nucleação ocorre, influenciando no tamanho médio dos cristais de gelo.

O efeito da carragena no tratamento ausente de cálcio e citrato estabilizou o tamanho dos cristais. Esse mesmo efeito pode ser explicado pelas teorias citadas anteriormente. Como não ocorreu adição de cálcio ao meio, o cálcio preexistente no leite interagiu com a carragena, porém, em quantidade não significativa, de modo que sua liberação não influenciou no tamanho dos cristais de gelo. Em relação às amostras ausentes de carragena, cálcio ou citrato, o efeito de diminuição do tamanho dos cristais de gelo foi observado, porém, em comparação com os tratamentos adicionados de carragena e cálcio e nas amostras adicionadas de citrato ausentes de carragena, essa diminuição durante o tempo de estocagem ocorreu numa taxa menor. Nas amostras adicionadas de citrato e nas amostras adicionadas de carragena e cálcio, o efeito de diminuição ocorreu numa taxa maior, como se observa nas Figuras 14 e 15, de acordo com os coeficientes angulares que foram apresentados na Tabela 9.

5 CONCLUSÃO

A adição de carragena aumentou a viscosidade da calda e a adição de cálcio ou citrato nestas amostras não interferiu na viscosidade da massa.

Nas amostras descongeladas, a adição de carragena conferiu ao sorvete maior viscosidade e uma textura melhor em comparação com as amostras sem adição de carragena, as quais não apresentaram variação na viscosidade de sua calda após descongelamento. O cálcio ou o citrato não interferiram de forma significativa na textura das amostras.

A adição do cálcio e carragena na massa preparada para sorvetes potencializou a viscosidade das amostras após descongelamento ao passo que a adição de citrato não interferiu de forma significativa.

Os sorvetes adicionados de cálcio e carragena apresentaram um maior dessoramento em relação aos tratamentos adicionados de citrato e carragena. O efeito do dessoramento nas amostras adicionadas de cálcio e carragena foi minimizado pelo tempo de estocagem.

O tamanho médio dos cristais de gelo foi maior nas amostras adicionadas de cálcio armazenadas pelo tempo de 30 dias.

A adição de citrato não interferiu de forma significativa no tamanho médio dos cristais de gelo, no tempo de 30 dias.

A presença de cálcio nos sorvetes adicionados de carragena e a adição do citrato nos sorvetes sem adição de carragena diminuíram consideravelmente o tamanho médio dos cristais de gelo, em comparação com o tamanho médio dos cristais de gelo nas amostras sem adição de cálcio, citrato ou carragena, durante o tempo de 30, 60 e 90 dias de estocagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W. **Microstructural principles of food processing & engineering**. London: Elsevier Applied Science, 1990. 343p.

BERGER, K.G. Ice cream. In: _____. **Food Emulsions**. 3.ed. New York, 1997. P.413-490.

BOLLIGER, S.; GOFF, H.D.; THARP, B.W. Correlation between colloidal properties of ice cream mix and ice cream. **International Dairy Journal**, v.10, p.303-309, 2000.

BRASIL. Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 379 de 26 de Abril de 1999. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, abr. 1999.

CAILLET, A. et al. Characterization of ice cream structure by direct optical microscopy. Influence of freezing parameters. **Swiss Society of Food Science and Technology**, p.743-749, 2003.

CHANG, Y.W.; HARTEL, R.W. Development of air cells in a batch ice cream freezer. **Journal of Food Engineering**, London, v.53, n.1, 2002.

DONHOWE, D.P.; HARTEL, R.W. Recrystallization of ice during bulk storage of ice cream. **International Dairy Journal**, 1996.

FENNEMA, O.R. Instability of nonequilibrium states of water in frozen foods. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.11, n.2, p.152-169, 1991.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2.ed. Tradução de Pedro Roncales Rabinal; et al. Zaragoza: Acribia, 1993. Tradução de: Food Chemistry.

FERREIRA, D.F. **Sisvar**: sistema de análise de variância. Lavras: UFLA, 1999. Programa.

FLINT, E. **Princípios de cristalografia**. Moscou: Paz, 1966. 243p.

FLORES, A.A.; GOFF, H.D. Ice crystal size distributions in dynamically frozen model solutions and ice cream as affected by stabilizers. **Journal Dairy Science**, v.82, p.1399-1407, 1999.

FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H. **Dairy chemistry and biochemistry**. London: Blackie Academic & Professional, 1998. 487p.

GARSID, J. General principles of crystallization. **Food Structure and Behaviour**. Academic, 1987. p.35-65.

GOFF, H.D. Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods. **Food Research International**, Ontario, v.25, p.317, 1992.

GOFF, H.D. Colloidal aspects of ice cream. **Journal Dairy Science**, v.7, p.363-373, 1997.

GOFF, H.D. Ice cream. In: _____. **Advanced dairy chemistry**. 3.ed. [Sill.: s.n] 2003. Cap. 24, v. 1, p.1063-1085.

GOFF, H.D.; KINSELLA, J.E.; JORDAN, W.K. Influence of various milk protein isolates on ice cream emulsion stability. **Journal Dairy Science**, v.72, p.385-397, 1989.

GOFF, H.D.; VERESPEJ, E.; SMITH, A.K. A study of fat and air structures in ice cream. **International Dairy Journal**, v.9, p.817-829, 1999.

GUEGOV, Y. Phase Transmissions of water in some products of plant origin at low and superlow temperatures. **Advances in Food Research**, v.27, p.297-361, 1981.

HARTEL, R.W. Ice crystallization during the manufacture of ice cream. In: **Trends in Food Science & Technology**, v.7, p.315-320, 1996.

JANCIC, S.J.; GROOTSCHOLTEN, P.A.M. Nucleation: mechanisms and sources of nuclei in industrial crystallizers. In: _____. **Industrial crystallization**. Delft: Delft University, 1984. Cap. 2, p.15-37.

LANGENDORFF, V. et al. Effects of carrageenan type on the behaviour of carrageenan/milk mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.273-280, 2000.

MACCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5.ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1130p.

MATTHIAS, D.E.; WILDMOSER, H.; WINDHAB, J.E. Air cell microstructuring in a high viscous ice cream matrix. **Colloids and surfaces a: physicochemistry engineering aspects**. 2005.

MOSQUIM, M.C.A. **Fabricando sorvete com qualidade**. São Paulo: Fontes Comunicação, 1999. 118p.

MURH, A. H.; BLANSHARD, J.M.V. Effect of polysaccharide stabilizers on the rate of growth of ice. **Journal of Food Technology**, Oxford, v.21, n.6, p.683-710, 1986.

RESENDE, J.V. de. **Redução de danos de congelamento em frutos de melão (*Cocumesc melo L. Inodorus*) utilizando substâncias crioprotetoras de concentrações e origem diversas**. 1995. 136p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos)-Departamento de Ciência de Alimentos. Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

RUSSELL, A.B.; CHENEY, P.E. WANTLING, S.D. Influence of freezing conditions on ice crystallization in ice cream. **Journal of Food Engineering**, v.39, p.179-191, 1999.

SANGH, P.R.; WANG, C.Y. Quality of frozen foods: a review. **Journal of Food Process Engineering**, v.1, p.97-127, 1977.

SCHORSCH, C.; JONES, M.G.; NORTON, I.T. Phase behaviour of pure micellar casein/k-carrageenan systems in milk salt ultrafiltrate. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.347-358, 2000.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry**. 8.ed. New York: Thomson, 2006. 999p.

SOLOMONS. T.W.G. **Organic chemistry**. 6.ed. New York: Thomson, 1996. v.1, 777p.

TERÁN-ORTIZ, G.P. **Efeito de adição de gomas xantana e locusta na cinética de inibição de cristalização de açúcares em doce de leite**. 1998. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos)-Departamento de Ciência de Alimentos. Universidade Federal de Lavras, MG.