BIBLIOTECA
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Universidade de São Paulo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área - Tecnologia de Alimentos

FORMULAÇÕES ESPECIAIS PARA SORVETES

Elieste da Silva Junior

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientador:
Prof^a. Dr^a. Suzana Caetano da Silva Lannes

T 0
664.02
5586

São Paulo
2008
19.305

DEDALUS - Acervo - CQ

30100014837

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva Junior, Elieste da
S586f Formulações especiais para sorvetes / Elieste da Silva
Junior. -- São Paulo, 2008.
133p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia
Bioquímico-Farmacêutica.

Orientador: Lannes, Suzana Caetano da Silva

1. Processos : Tecnologia de alimentos 2. Sorvete I. T.
II. Lannes, Suzana Caetano da Silva, orientador.

664.02 CDD

Elieste da Silva Junior

FORMULAÇÕES ESPECIAIS PARA SORVETES

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Prof^a. Dr^a. Suzana Caetano da Silva Lannes
orientador/presidente

Prof^a. Dr^a. *Jane Gonçalves Menegaldo Soares*
1º examinador

Prof^a. Dr^a. *Denise Freitas Siqueira Petri*
2º examinador

São Paulo, 07 de novembro de 2008.

RESUMO

A elaboração e caracterização de sistemas tão complexos quanto alimentos não são temas que se esgotem ao longo de um único trabalho. Assim, tomando como ponto de partida o desenvolvimento de formulações para sorvetes, são apresentados os princípios gerais da criação e estabilização de um dos gêneros alimentícios mais apreciados no mundo todo.

O primeiro capítulo aborda interações que ocorrem entre componentes de uso comum na maioria dos alimentos processados e, de modo específico, o papel desempenhado por cada um deles em formulações para sorvetes. São apresentadas características das matérias-primas especiais empregadas no desenvolvimento das formulações propostas, bem como fundamentos de reologia. Tratam-se os princípios gerais do fenômeno speckle, ferramenta bastante útil em caracterizações estruturais, porém ainda pouco explorada na área alimentícia.

O segundo capítulo apresenta as formulações para sorvetes que foram elaboradas para este trabalho e os resultados de caracterizações físico-químicas tomadas sobre alguns dos ingredientes utilizados, bem como sobre os produtos finais desenvolvidos.

O terceiro capítulo exhibe os resultados das avaliações reológicas feitas em ingredientes e misturas formuladas para este estudo. A partir do perfil demonstrado pelos reogramas, interações microscópicas puderam ser cogitadas. Mostram-se também, imagens tomadas por um sistema de videomicroscopia acoplado ao reômetro (módulo Rheoscope), onde puderam ser observadas deformações estruturais em tempo real ocorridas com as amostras durante as avaliações.

O quarto capítulo propõe uma nova metodologia de investigação estrutural na qual a análise dos resultados gerados a partir de um fenômeno de interferência possibilita mapear a evolução da microestrutura de sorvetes ao longo do tempo, quando submetidos a diferentes condições de temperatura.

Palavras-chave: sorvete, xarope de frutose, N-succinil quitosana, reologia, speckle.

ABSTRACT

Elaboration and characterization of systems with high level of complexity as foods cannot be discussed in a single study. In this work, from the development of special ice cream formulations are presented the general principles of creation and stabilization of one of the most appreciated foodstuffs.

In the first chapter the interactions that occur among components of currently used in processed foods and, in a specific manner, the role of each one in ice cream formulations. Characteristics of the special raw materials employed in the development of the proposed formulations are presented, as well as fundamental concepts of rheological behavior. Also, general principles of the speckle phenomenon are presented, a very useful tool for structural investigations in several systems, but few explored in food science and technology.

In the second chapter are presented the ice cream formulations that were elaborated by this research and the results of analysis of both composition and chemical properties taken on some ingredients as well as in developed products.

In the third chapter are exhibited the results from rheological assessments performed in ingredients and formulated ice cream mixes. From rheological curves, microscopic interactions could be cogitated. Images taken by a system of microscopy connected to a rheometer shown structural deformations in real time occurred with the samples during the evaluations.

In the fourth chapter is shown a new methodology of structural investigation in which the analysis of results obtained from the interference phenomenon allow to generate a map of temporal evolution of ice creams along time, at different temperature conditions.

Key-words: ice cream, fructose syrup, N-succinyl chitosan, rheology, speckle.

SUMÁRIO

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas e Quadros	xi
Agradecimentos	xiii
Objetivos	xvi
Justificativas	xvi
 Capítulo 1 - Revisão da Literatura	 1
1.1 Interações entre ingredientes	2
1.2 Emulsões	3
1.3 Sorvetes	5
1.3.1 Origens, definições e processamento	5
1.3.2 Funcionalidade tecnológica de ingredientes	8
1.3.2.1 Gorduras e emulsificantes	8
1.3.2.2 Proteínas	10
1.3.2.3 Açúcares	12
1.3.2.4 Água	13
1.3.2.5 Estabilizantes	13
1.3.2.5.1 Gelatina	14
1.3.2.5.2 Carboximetilcelulose	15
1.3.2.5.3 Alginato de sódio	16
1.3.2.5.4 Goma guar	16
1.3.2.5.5 Goma locusta, goma jataí ou goma alfarroba	17
1.3.2.5.6 Carragena, irish moss ou gelose	18
1.3.2.5.7 Goma xantana	19
1.3.2.6 Sólidos não gordurosos de leite	20
1.3.2.7 Aditivos	20
1.4 Ingredientes especiais	21
1.4.1 Quitosana	21
1.4.2 Aveia	26

1.4.3 Gordura de palma	28
1.4.4 Frutose	29
1.5 Reologia	30
1.6 Textura	36
1.7 O fenômeno do <i>speckle</i> dinâmico ou <i>biospeckle</i>	38

Capítulo 2 - Formulações para sorvetes desenvolvidas com aplicação de ingredientes especiais

Resumo	41
Abstract	41
2.1 Introdução	43
2.2 Material e métodos	46
2.2.1 Material	46
2.2.2 Parte experimental	47
2.2.2.1 Obtenção do gel de quitosana succinilada	47
2.2.2.2 Obtenção do extrato de aveia	48
2.2.2.3 Formulações	48
2.2.3 Métodos	51
2.2.3.1 Análises físico-químicas	51
2.2.3.2 Compostos redutores totais	52
2.2.3.3 Atividade antioxidante do extrato de aveia	53
2.2.3.4 Cálculo da curva de congelamento de sorvetes	54
2.2.3.5 Comportamento de fusão	56
2.2.3.6 Medidas de <i>overrun</i>	56
2.2.3.7 Análise estatística	57
2.3 Resultados e discussão	57
2.4 Conclusão	69

Capítulo 3 - Propriedades viscoelásticas de misturas para sorvetes

Resumo	71
Abstract	71

3.1 Introdução	73
3.2 Material e métodos	75
3.2.1 Material	75
3.2.2 Métodos	76
3.2.2.1 Análises reológicas	76
3.2.2.1.1 Avaliação do gel de quitosana	76
3.2.2.2.2 Análise do extrato de aveia e das misturas formuladas	76
3.3 Resultados e discussão	77
3.4 Conclusão	90
Capítulo 4 - Evolução temporal da microestrutura de sorvetes monitorada por <i>speckle</i> dinâmico	91
Resumo	92
Abstract	92
4.1 Introdução	94
4.2 Material e métodos	97
4.2.1 Material	97
4.2.2 Métodos	97
4.2.2.1 Análise do efeito <i>speckle</i>	97
4.2.2.2 Análise de textura	98
4.3 Resultados e discussão	99
4.4 Conclusão	107
Referências bibliográficas	108
Anexo I - Balanceamento de formulações	125
Anexo II - Legislação de interesse	137

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1 - Representação esquemática de emulsão óleo-em-água (esquerda) e água-em-óleo (direita)	3
Figura 2 - Arranjo microestrutural do sorvete após a aeração e congelamento	7
Figura 3 - Arranjo esquemático dos ingredientes ao redor dos glóbulos de gordura emulsionada [Thakur, Vial & Djelveh, 2007]	11
Figura 4 - Estrutura da carboximetilcelulose (<i>M</i> corresponde a uma espécie catiônica)	16
Figura 5 - Estrutura da goma guar	17
Figura 6 - Estrutura da goma locusta	18
Figura 7 - Estrutura das diferentes formas de carragena	19
Figura 8 - Estrutura molecular da goma xantana	20
Figura 9 - Usos possíveis para a quitosana obtida a partir de suas fontes [Prashanth, 2007]	23
Figura 10 - Estruturas moleculares da quitina e da quitosana	24
Figura 11 - Representação esquemática da reação de protonação das moléculas quitina/quitosana	24
Figura 12 – Estrutura da <i>N</i> -succinil quitosana	25
Figura 13 - Estrutura química da β -glucana	28
Figura 14 - Estruturas espaciais da glicose (esquerda) e frutose (direita)	29
Figura 15 - Diferentes comportamentos de fluxo verificados nos materiais	33
Figura 16 - Comportamento tixotrópico e reopético	34
Figura 17 - Aplicação de deformação ou tensão oscilante em teste dinâmico.....	35
Figura 18 - Curva característica obtida nos ensaios <i>back extrusion</i>	37
Figura 19 - Efeito observado quando radiação luminosa incide sobre uma gotícula.	38
Figura 20 - Determinação de atividade em tecido vegetal. As áreas vermelhas nos mapas de Fujii correspondem a regiões com grande atividade. No topo, a região azul central indica o ponto de inserção peduncular que, após a colheita, tende à necrose	

a fim de minimizar contaminação por agentes biológicos. Abaixo, as áreas azuladas equivalem àquelas zonas em que as lesões encontram-se em adiantado estágio [Silva, 2007. Imagens reproduzidas com permissão]..... 39

Capítulo 2

Figura 1 - Fluxograma de obtenção do hidrogel de <i>N</i> -succinil quitosana	47
Figura 2 - Fluxograma de preparo do extrato de aveia	48
Figura 3 - A partir da esquerda: pesagem (1), pasteurização (2) e maturação refrigerada das misturas processadas (3)	49
Figura 4 - Fluxograma de processo para formulações 1, 2, 3 e 4	50
Figura 5 - Fluxograma de processo para formulações 5 e 6	50
Figura 6 - Fluxograma de processo para formulações 7 e 8	50
Figura 7 – Montagem experimental para determinação das propriedades de fusão.	56
Figura 8 - Curvas de congelamento para as formulações 1 e 2	64
Figura 9 – Volume de sorvete fundido ao longo do tempo de análise	65
Figura 10 – Aumento de volume nos sorvetes pela incorporação de ar (<i>overrun</i>)	67

Capítulo 3

Figura 1 - Criação e estabilização de emulsões óleo-em-água, através de complexos proteínas/polissacarídeos	74
Figura 2 - Reômetro MARS, Haake, com módulo Rheoscope	76
Figura 3 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para o gel de <i>N</i> -succinil quitosana	78
Figura 4 - Módulos elástico e viscoso x frequência para o gel de <i>N</i> -succinil quitosana	78
Figura 5 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para o extrato de aveia	79
Figura 6 - Módulos elástico e viscoso x frequência para o extrato de aveia	79
Figura 7 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para amostras das formulações 1 a 4	80

Figura 8 - De cima para baixo, são mostradas características microscópicas, respectivamente para as formulações 1, 2, 3 e 4 (aumento = 20X) com a tensão. Formulação F_1 = A, E, I; formulação F_2 = B, F, J; formulação F_3 = C, G, L; formulação F_4 = D, H, M..... 81

Figura 9 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para amostras das formulações 5 e 6 82

Figura 10 - Configuração estrutural (aumento = 20X) da formulação 6 em diferentes tensões. (A) = tensão de 0,1 Pa; (B) = tensão de 10 Pa e (C) = tensão de 100 Pa. As estruturas indicadas pelas setas em vermelho são prováveis grumos devidos a fenômeno de floculação e aquelas apontadas pelas setas em azul, correspondem a glóbulos individuais de gordura. Como pode ser visto, a dimensão das gotículas é bastante inferior àquela observada nas demais formulações 83

Figura 11 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para amostras das formulações 7 e 8 84

Figura 12 - Módulos elástico e viscoso x frequência para as formulações 1, 2, 3 e 4 84

Figura 13 - Módulos elástico e viscoso x frequência para as formulações 5 e 6 85

Figura 14 - Glóbulos de gordura em formulação contendo gel de quitosana 85

Figura 15 - Módulo elástico x frequência para as formulações 7 e 8 87

Figura 16 - Distribuição das gotículas de gordura nas formulações 7 (A) e 8 (B), quando $f = 10$ Hz 87

Figura 17 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para o gel de *N*-succinil quitosana 88

Figura 18 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para o extrato de aveia 88

Figura 19 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para as formulações 1 a 4 88

Figura 20 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para as formulações 5 e 6 88

Figura 21 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para as formulações 7 e 8 89

Capítulo 4

Figura 1 - A colagem sucessiva de uma mesma linha de pixels ao longo do tempo de observação (esquerda), dá origem ao THSP final (direita) [Silva, 2007. Imagens reproduzidas com permissão]..... 96

Figura 2 - Matrizes de co-ocorrência correspondentes a situações de baixa atividade (esquerda) e alta atividade (direita). [Silva, 2007. Imagens reproduzidas com permissão].....	96
Figura 3 - (1) Partes da câmera CCD; (2) equipamento laser; (3) coleta de dados..	98
Figura 4 – Diferentes níveis de cinza sobre os <i>THSPs</i> em consequência da variação de atividade registrada pelo sistema, a 20 °C. No alto, as deformações obtidas sobre a formulação 1 e na parte inferior, o registro das modificações observadas na formulação 2	100
Figura 5 - Índice de atividade (ua = unidades arbitrárias) para as formulações 1 e 2, respectivamente	101
Figura 6 – Degradação da espuma congelada, na temperatura de 30 °C	104
Figura 7 - Degradação da espuma congelada, na temperatura de 30 °C	105
Figura 8 - Comportamento temperatura x tempo (a) e temperatura x ln tempo (b).106	

LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1 - Formulações para sorvetes de chocolate	48
Tabela 2 - Composição centesimal do gel de quitosana, do extrato de aveia e das misturas formuladas	58
Tabela 3 - pH para as formulações desenvolvidas	61
Tabela 4 - Concentração de compostos redutores no extrato de aveia	62
Tabela 5 - Absorbância (ηm) ao longo do tempo.....	63
Tabela 6 – Velocidade de fusão para os produtos de todas as formulações	66

QUADROS

Capítulo 1

Quadro 1 - Teor recomendado (%) para estabilizantes em processamento de gelados comestíveis [SENAI, 2004]	14
---	----

Quadro 2 – Principais interações entre biomacromoléculas (McClements, 2006) ...	22
Quadro 3 - Atividade edulcorante de diferentes substâncias em relação à sacarose (índice 100) [SENAI,2004]	30
Quadro 4 - Relações matemáticas utilizadas em ensaios oscilatórios	35

Capítulo 2

Quadro 1 - Reagentes, solventes e equipamentos usados nas análises de composição centesimal	52
Quadro 2 - Depressão do ponto de congelamento para soluções de sacarose a diferentes concentrações	55

"Há tempo de ficar triste e tempo de se alegrar; tempo de chorar e tempo de dançar; tempo de espalhar pedras e tempo de juntá-las; tempo de abraçar e tempo de afastar".

Eclesiastes 3, 4:5

Eis que é chegado o tempo de agradecer!

Àquele que: *"Cercas o meu andar, e o meu deitar, e conheces todos os meus caminhos" [Salmos 139: 3].*

À minha mãe que, embora secretamente tenha imaginado que meus pés andariam por outros caminhos, nos momentos mais importantes, sempre a seu modo, esteve comigo.

À Prof^a. Dr^a. Suzana Lannes que gradativamente, dia-a-dia, de todos os modos ao seu alcance, viabilizou minha entrada neste ilimitado mundo da Tecnologia de Alimentos. Muito Obrigado!

Ao Prof. Dr. Bronislaw Polakiewiczski e à doutoranda Karine Gargioni Pereira Correa de Mello pela parceria na produção e fornecimento das amostras de *N*-succinil quitosana gel.

Ao Prof. Dr. Jorge Mancini Filho e sua aluna, Fernanda Archilla Jardini, pela cooperação nas determinações do teor de fenólicos totais e da atividade antioxidante tomadas sobre extrato aquoso de aveia.

Ao Prof. Dr. Mikiya Muramatsu, do Grupo de Óptica e Sistemas Amorfos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pela parceria na condução dos experimentos com o fenômeno *Speckle*.

Ao meu irmão, Emerson, pela paciência e dedicação no planejamento, montagens experimentais, tomadas e avaliações de dados obtidos com o *Speckle* e também à minha cunhada Karina, pelo constante incentivo.

Às empresas: Cargill, Danisco, Getec Química, Duas Rodas, Corn Products, Agropalma e Cooperovos pelas matérias-primas e aditivos cedidos para os testes de desenvolvimento dos produtos apresentados ao longo deste trabalho.

Aos alunos, funcionários e professores do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP. Aproveito também para agradecer aos funcionários da Biblioteca do Conjunto das Químicas da Universidade de São Paulo, em especial, Adriana Barreiro, que além dos préstimos profissionais, foi agregada ao grupo de amigos.

Aos amigos de longas datas que torceram entusiasmadamente pelos melhores resultados e também àqueles que fiz durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida, sem a qual a permanência na Universidade seria impossível.

Entretanto, é muito provável que este projeto jamais tivesse ganhado forma no plano físico sem a insistência e a persistência do Luiz, companheiro leal e dedicado que, nestes últimos (quase) 7 anos, de modo inabalável, esteve na linha de frente das crises e superações, momentos de riso e explosões de raiva e que segundo suas próprias palavras: *“Quando nem você mesmo acreditava mais, eu continuei acreditando”*.

“Com o espírito sempre atormentado, eles acrescentam, mudam, suprimem, consertam, revisam, corrigem, consultam; jamais contentes com o que fazem, trabalham durante nove ou dez anos antes de publicar uma obra. E, depois de tantas vigílias, esforços e trabalhos, depois de tantas noites sem a doçura do sono, qual sua recompensa? A coisa mais vã e frívola do mundo, o sufrágio de um reduzido número de leitores”.

*Erasmus de Rotterdam
(O Elogio da Loucura)*

OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho foram a pesquisa da funcionalidade tecnológica de ingredientes normalmente empregados em alimentos processados e de outros nem sempre utilizados, verificando-se o impacto destes compostos na elaboração de sorvetes. As contribuições estruturais verificadas pela aplicação dos ingredientes foram pesquisadas por métodos dinâmico-reológicos e também por laser *speckle*.

JUSTIFICATIVAS

A produção de sorvetes, tradicionalmente requer a presença de proteínas, gorduras e açúcares, além de emulsificantes e estabilizantes. Assim, buscar fontes alternativas a estes ingredientes é um esforço constante tanto nas indústrias do setor, como nos centros de pesquisa e desenvolvimento.

A gordura é um constituinte de grande impacto na formulação de sorvetes. Portanto, o trabalho foi desenvolvido com o intuito de observar de que modo a alteração da fase lipídica modifica o comportamento dos sorvetes. Da mesma maneira, sabe-se que diferentes açúcares são responsabilizados por mudanças nas propriedades térmicas e mecânicas do produto final e que polissacarídeos interferem na estabilização física do sistema, bem como têm influência sobre o crescimento dos cristais de gelo e a textura do alimento. Assim, as mudanças de comportamento decorrentes da presença de tais substâncias também foram avaliadas.

As formulações desenvolvidas foram projetadas para a aplicação de ingredientes diferenciados. Ao longo do trabalho são apresentadas misturas obtidas por aplicação de xarope de frutose, gordura de palma, extrato de aveia e especialmente, *N*-succinil quitosana sob a forma de hidrogel.

Capítulo 1

Revisão da Literatura

1.1 Interações entre ingredientes

A história da indústria alimentícia pode ser traçada a partir da evolução das técnicas de preservação que garantiram segurança, qualidade nutricional e variedade de alimentos a todos os segmentos da população. Inicialmente, os esforços foram focados na comodidade da conservação de espécies “de época” para posterior consumo. Atualmente, o refino das metodologias de investigação no campo da Ciência dos Materiais aliado à demanda crescente por modos de vida mais saudáveis, impõe que os processadores de alimentos industrializados voltem a sua atenção tanto para a **funcionalidade tecnológica** quanto para a **funcionalidade fisiológica** de ingredientes e de produtos acabados.

Uma primeira grande dificuldade relacionada a alimentos processados é que vários de seus componentes, geralmente não se encontram em suas condições naturais de equilíbrio. Como consequência, perturbações externas tais como mudanças de pH ou temperatura tenderão a retorná-los à sua configuração original. Um grau adicional de complexidade é dado pelo fato de que tendo estruturas em diferentes escalas de comprimento, seguem rotas cinéticas distintas a fim de chegarem ao seu equilíbrio inicial [MEZZENGA et al., 2005]. Então, compreender e controlar o equilíbrio em estruturas alimentícias é de grande interesse porque assim, tem-se um guia para o *design* racional das diferentes relações estrutura-propriedades [MEZZENGA, 2007].

Os ingredientes de um alimento são associados pela aplicação de três tipos de efeitos controlados: 1) fatores físicos, como forças interpartículas e separação de fases; 2) fatores químicos, os quais ocorrem a partir da formação de ligações covalentes específicas entre moléculas e partículas; 3) fatores biológicos, tais como processos fermentativos e atividade enzimática. Assim, compreender e controlar as interações é crítico para otimizar a performance de ingredientes [DALGLEISH, 2006; KILARA, 1995].

Conceitualmente, tais interações podem ser promovidas por operações de processamento, condições e tempo de estocagem, tipo de embalagem e as fontes

dos ingredientes. Matérias-primas de origem agrícola, por exemplo, são perecíveis, sazonais, sujeitas a longos trajetos de transporte, armazenamento e uma ampla variedade de tratamentos. Então, como materiais não-processados, de composição e propriedades não-padronizadas podem ser transformados em alimentos-padrão? Como podem alimentos preparados artesanalmente ter repetição de qualidade? Por que a educação culinária oferecida pela TV é possível e efetiva? A resposta óbvia para estas questões é a **similaridade termodinâmica** dos alimentos. Os fatores mais importantes que contribuem para esta similaridade são as características recorrentes das macromoléculas estruturantes, as quais resultam de funções fisiológicas comuns aos principais sistemas biológicos utilizados como ingredientes alimentícios [KILARA, 1995; TOLSTOGUZOV, 2003].

O conhecimento dos inúmeros fenômenos físico-químicos observados em alimentos permite controlar a velocidade com a qual as reações ocorrem. Do mesmo modo, possibilita manipular processos de difusão e transições vítreas, encapsular e reter aromas, modificar texturas e o comportamento reológico, bem como as propriedades funcionais destes materiais [SCHWARTZBERG e HARTEL, 1992].

1.2 Emulsões

Emulsões são sistemas coloidais nos quais gotículas de um líquido e/ou cristais líquidos estão dispersos em outro líquido (IUPAC, 2008). Caso a fase predominante seja a água, falamos em emulsão óleo-em-água. Por outro lado, quando há prevalência da fase orgânica, temos uma emulsão do tipo água-em-óleo. A criação das pequenas gotículas que se distribuem pelo sistema implica em uma grande ampliação da área interfacial entre os componentes, que é conseguida graças ao consumo de enormes quantidades de energia.

Figura 1 – Representação esquemática de emulsão óleo-em-água (esquerda) e água-em-óleo (direita).

O *input* energético ligado ao preparo das emulsões resulta em uma notável instabilidade termodinâmica e com o tempo, estas gotículas tendem a coalescer. A fim de prevenir o colapso, é preciso reter o sistema em estágios cinéticos que inviabilizem a desestabilização, minimizando a tensão interfacial através da utilização de agentes emulsificantes [WALSTRA e SMULDERS, 1998]. Rodríguez e co-autores (2002) reportam que tais estados são alcançados graças ao fato de que ao se distribuírem sobre as gotículas estas substâncias criam uma barreira que, por efeitos eletrostáticos e/ou estéricos, inibindo a coalescência. A combinação dos dois efeitos pode ser chamada de estabilização eletroestérica.

Os mecanismos de desestabilização física de emulsões incluem variações no tamanho e distribuição das gotículas de óleo por floculação, coalescência e *Ostwald ripening*, bem como por fenômenos de migração de partículas como *creaming* [COMAS, WAGNER e TOMÁS, 2006]. Binks (1998); Duta et al., (2004b) trazem as seguintes definições para cada um destes efeitos:

- floculação é o processo no qual as gotículas se agrupam, sem que haja ruptura da camada estabilizada na interface entre duas delas. Pode ser fraca (reversível) ou forte (irreversível), dependendo da extensão da atração verificada entre as gotículas. Geralmente leva ao aumento do *creaming*, já que os flocos flutam mais rapidamente que gotas individuais, em consequência de seu raio;
- coalescência é o mecanismo pelo qual duas ou mais gotículas fundem-se dando origem a uma única, de maior dimensão. Para que o fenômeno ocorra é necessário que haja rompimento do filme interfacial às gotículas. Então, o controle sobre este efeito está diretamente relacionado à manipulação das propriedades mecânicas do filme;
- *Ostwald ripening*, também chamado de destilação isotérmica ou difusão molecular é o processo pelo qual grandes bolhas crescem às custas de outras de menor tamanho, devido ao gradiente de potencial químico, que por sua vez, está condicionado à diferença de capilaridade. Como consequência, o material contido no interior das

gotículas menores difunde-se através da fase contínua, reorganizando-se em partículas maiores, acarretando em diminuição da área interfacial;

- *creaming* é o movimento das gotículas de gordura, sob ação da gravidade ou em uma centrífuga, que leva à formação de uma camada concentrada no topo da amostra, mas não ocasiona modificações no tamanho das partículas.

1.3 Sorvetes

1.3.1 Origens, definições e processamento

Os primeiros relatos sobre algo parecido com sorvete têm cerca de 3000 anos e vêm do *Oriente*, mais precisamente da *China*. Alguns escritos mencionam uma preparação à base de pasta de arroz e neve enquanto outros documentos registram que a neve era adicionada de sucos de frutas e mel [Sorvetes e Casquinhas, 2003]. Os sorvetes chegaram à Itália no século XVII e se popularizaram no século XVIII. Entretanto, seu potencial comercial só foi alcançado no século XIX, quando *Nancy Johnson*, uma dona de casa de *New Jersey*, inventou um congelador movido à manivela [CAMPBELL e MOUGEOT, 1999].

Sorvetes são alimentos de alto valor nutritivo, apropriados para consumo em todas as ocasiões, mesmo durante o inverno. A temporada brasileira começa em setembro e se estende até fevereiro. Neste período, são consumidos cerca de 70% da produção anual. As versões à base de frutas têm preferência nesta época, enquanto no inverno os sabores chocolate, creme e as tortas geladas assumem a liderança. Reverter esta situação é um desafio para toda a cadeia produtiva brasileira de sorvetes já que o potencial de mercado é enorme [Sorvetes e Casquinhas, 2003]. Dados da **Associação Brasileira das Indústrias de Sorvetes** apontam que, em termos de consumo, ocupamos o 12º lugar no *ranking* mundial. Aos chineses, apesar de serem considerados os inventores da sobremesa, cabe a 13ª posição (ABIS, 2008).

A RDC 266 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil, 2005), define: ***“Gelados comestíveis são os produtos congelados obtidos a partir de uma emulsão de gorduras e proteínas; ou de uma mistura de água e açúcar (es). Podem ser adicionados de outro (s) ingrediente (s) desde que não descaracterize (m) o produto”.***

Do ponto de vista físico-químico, sorvetes são fluídos complexos criados a partir do congelamento e aeração de uma emulsão na qual coexistem cristais de gelo, bolhas de ar e glóbulos de gordura parcialmente coalescidos suportados em uma matriz aquosa crio-concentrada. Tensoativos, hidrocolóides, aromas e corantes completam a formulação. O processamento se inicia pelo delineamento da formulação da mistura para sorvetes, comumente chamada de calda. A seguir, o sistema é submetido a diferentes operações unitárias onde são geradas as propriedades físicas, mecânicas e sensoriais deste colóide alimentício: mistura e pré-aquecimento, pasteurização, homogeneização, resfriamento, maturação, aeração, congelamento, embalagem, endurecimento e armazenamento [GOFF, VERESPEJ e SMITH, 1999; SEGAL e GOFF, 2002; EISNER, WILDMOSER e WINDHAB, 2005; GRANGER et al., 2005a].

Mistura e pré-aquecimento são as etapas em que os ingredientes, após pesagem, iniciam o processo de fabricação. Agregam-se os sólidos aos líquidos e a matéria graxa funde. Na pasteurização, as temperaturas alcançadas pelo sistema garantem a solubilização de proteínas e estabilizantes, assegurando sanidade microbiológica ao produto. A homogeneização visa à redução do tamanho dos glóbulos de gordura e responde pela emulsificação da mistura. Tem início a formação da estrutura da gordura, já que após o pré-aquecimento e a pasteurização a temperatura da mistura é suficiente para que este ingrediente esteja completamente fundido e ao atravessar o homogeneizador, os glóbulos graxos são reduzidos a tamanhos que vão de 0,5 e 2,0 μm . Estes glóbulos recém-formados são praticamente desprovidos de moléculas aderidas, devido ao grande aumento na área superficial [GOFF, 1997a, b]. Na maturação refrigerada, os tensoativos aderem à superfície dos glóbulos gordurosos deslocando as proteínas [THANASUKARN, PONGSAWATMANIT e MCCLEMENTS, 2004]. Esta etapa requer tempos mínimo e máximo de 4 e 24 horas, respectivamente.

Aeração e congelamento envolvem inúmeras mudanças físicas: ação das proteínas e emulsificantes na formação e estabilização da espuma; coalescência parcial da gordura seguida de adsorção na interface gordura/ar estabilizando as lamelas entre as bolhas de ar; crio-concentração da mistura pela remoção da água, sob forma de gelo [GOFF, 2002]. Após o congelamento em trocador de calor de superfície raspada, o produto é embalado, endurecido e armazenado em temperaturas em torno de -30 °C. A estrutura física final é composta de ar, gelo, gordura e uma fase não-congelada contendo proteínas, emulsificantes, estabilizantes, sais lácteos, lactose e adoçantes, além de água em estado líquido [THAKUR e VIAL, 2005; DREWETT e HARTEL, 2007].

Figura 2 - Arranjo microestrutural do sorvete após a aeração e congelamento.

No trocador de calor, o congelamento pode ser explicado pelo seguinte raciocínio: quando um fluido é mantido em movimento, as forças viscosas retardam os deslocamentos nas áreas próximas às paredes do recipiente que contém o material, devido à criação de uma camada quase estacionária, denominada **camada limite hidrodinâmica**. Se houver troca de calor entre esta película e um fluido, essa camada se chama **camada limite térmica**. Não havendo fluxo de energia nessa região de troca, a transferência se dá preferivelmente por condução e não por convecção e, já que os fluidos, em geral, apresentam baixa condutividade térmica, tem-se uma camada que oferece alta resistência ao fluxo energético.

O argumento algébrico para a transferência de calor por condução é dado pela Equação (1):

$$q_{cond} = kA\Delta T / L \quad (\text{Eq. 1})$$

onde q_{cond} é a quantidade de calor trocado; k é a condutividade térmica ; A é a área envolvida na transferência, ΔT é a variação de temperatura e L é a espessura da camada formada.

Para o fluxo desenvolvido por convecção, a migração energética é descrita através da Equação (2):

$$q_{conv} = hA\Delta T \quad (\text{Eq. 2})$$

onde q_{conv} é a quantidade de calor trocado; h é o coeficiente de película; A é a área envolvida na troca térmica e ΔT é a variação de temperatura.

Igualando-se as expressões 1 e 2, obtemos a Equação (3):

$$h = k / L \quad (\text{Eq. 3})$$

Portanto, quanto menor a espessura da camada limite (L) maior o coeficiente de película (h) e melhor o processo de convecção (eficiência térmica) [LANNES, 2007].

Inúmeras pesquisas demonstraram que a baixa temperatura do sorvete não indica segurança alguma quanto à qualidade microbiológica do produto. Dentre os principais microrganismos capazes de causar toxinfecções alimentares, podem ser citados o *Staphylococcus aureus*, produtor de enterotoxina, e a *Salmonella sp.* Com a substituição de ovos crus, que podem acarretar salmonelose, por ovos líquidos pasteurizados ou mesmo em pó para a confecção de sorvetes, a ocorrência dessa doença nos últimos anos tem diminuído [COELHO et al., 2001].

1.3.2 Funcionalidade tecnológica de ingredientes

1.3.2.1 Gorduras e emulsificantes

Quimicamente, todos os óleos e gorduras são triacilgliceróis ou ésteres de glicerol e ácidos graxos sendo estes, responsáveis pelas diferentes propriedades

observadas nestas moléculas em virtude de seu tamanho, saturação e/ou posição à qual se ligou no grupo glicerol. Ao se comparar cadeias de mesmo tamanho, estruturas saturadas são menos reativas que aquelas que possuem insaturações [O'BRIEN, 2004]. Gorduras respondem pela estruturação e, portanto, têm significativo efeito sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos produtos aos quais foram agregadas. São poderosos carreadores de sabor e não podem ser negligenciadas sua capacidade lubrificante e a sensação de saciedade ocasionada por alimentos ricos nestes ingredientes [TIMM, 1989]. Tendo-se em conta que o metabolismo destas moléculas contabiliza aproximadamente 37 kJ/ g de matéria oxidada, percebe-se a extensão de seu impacto sobre o aporte energético dos alimentos.

Em tecnologia de alimentos, óleos e gorduras são utilizados em vários produtos. Nas frituras, funcionam como agentes de transferência de calor. Em produtos de confeitaria são empregados em pequenas porções para aumentar a vida de prateleira de pães. Em bolos, a gordura é fator essencial para que haja fina dispersão de bolhas de ar na massa, proporcionando estrutura macia. Na produção de chocolate-cobertura, gorduras são responsáveis pela textura sólida em temperatura de estocagem e pastosa à temperatura corpórea. Em margarinas são aplicados óleos líquidos e gorduras sólidas [VIEIRA, REGITANO-D'ARCE e OETTERER, 1997].

Cada tipo de gordura exibe um polimorfismo específico que varia de acordo com sua composição em triacilgliceróis (TAGs) [KALNIN et al., 2002; GRANGER et al., 2005a; HIMAWAN, STAROV e STAPLEY, 2006]. Então, é correto supor que o comportamento térmico destas substâncias durante o processamento do sorvete influenciaria as propriedades físico-químicas dos produtos intermediários e final [GRANGER et al., 2005a]. A formação da rede sólida dos sorvetes durante as etapas de aeração e congelamento depende imensamente do tipo e da quantidade de tais substâncias que, deste modo, influenciam as propriedades físicas e sensoriais dos produtos. Timm (1989), afirma que a presença de gorduras implica na redução da formação de cristais de gelo em produtos congelados, já que passa a ocupar os espaços livres nos quais estes poderiam se desenvolver. Informa ainda que a quantidade de gordura a ser empregada em uma formulação depende do teor

relativo dos demais ingredientes componentes da mistura, em especial o teor de proteínas.

A emulsificação de misturas contendo óleos e gorduras pode ser intensificada através de modificações na estrutura destes ingredientes e também pela adição de agentes tensoativos. Emulsificantes, geralmente lipídios polares, são substâncias que possuem propriedades lipofílicas e hidrofílicas [O'BRIEN, 2004]. Como todas as moléculas anfifílicas, também apresentam o fenômeno da auto-organização quando adicionados em água acima de uma determinada concentração (concentração crítica de agregação). A variedade de estruturas auto-organizadas que podem ser formadas por estas moléculas é ampla, a exemplo do que ocorre com os surfactantes sintéticos: micelas (normais e reversas), microemulsões e fases líquido-cristalinas podem ser formuladas usando ingredientes grau alimentício. A auto-organização molecular em escala nanométrica é governada por um delicado balanço de diferentes forças não-covalentes, tais como interações eletrostáticas ou força de Van der Waals [LESER, 2006].

1.3.2.2 Proteínas

Proteínas são constituídas, em sua estrutura primária, por aminoácidos ligados entre si segundo uma seqüência definida e por intermédio de ligações peptídicas, formando cadeias polipeptídicas, como

contendo até centenas de aminoácidos. Essas cadeias normalmente assumem configuração helicoidal, estabilizada principalmente por ligações por pontes de hidrogênio entre os grupos -NH e -CO espacialmente próximos. As cadeias polipeptídicas helicoidais de proteínas globulares são por sua vez dobradas para dar moléculas compactas e às vezes quase esféricas. Essa configuração é mantida com a ajuda de ligações por pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals entre as partes não polares, ligações dissulfeto, e outras [MAAR, 1975].

Proteínas estão normalmente presentes em emulsões e espumas alimentícias e exibem um comportamento interfacial complexo. A relação entre as propriedades interfaciais das proteínas e sua capacidade emulsificante/espumante ou a estabilidade da emulsão ou espuma gerada é um dos principais desafios para os tecnólogos de alimentos [VALDERRAMA et al., 2008].

Em misturas para sorvetes, a variedade de moléculas anfifílicas, tais como proteínas lácteas e emulsificantes determinam as propriedades da interface em torno dos glóbulos de gordura (Figura 3), onde a associação destas moléculas contribui para a emulsificação do sistema em cada etapa do processo [GRANGER et al., 2005b].

Figura 3 - Arranjo esquemático dos ingredientes ao redor dos glóbulos de gordura emulsionada (THAKUR, VIAL e DJELVEH, 2008).

Sem dúvida alguma, a proteína que dá maior contribuição aos sorvetes é a caseína, devido à sua efetividade na estabilização da emulsão. Contudo, alguns trabalhos apontam que sua substituição pode ser feita com sucesso, por proteínas de soro de leite, pois estas, quando convenientemente tratadas, resultam em emulsões suficientemente estáveis [TIMM, 1989]. Proteínas lácteas são amplamente usadas para melhorar a estabilidade cinética de emulsões. Caseínas têm uma estrutura micelar e entre suas moléculas componentes (α_{s1} -, α_{s2} -, β - e κ -caseína), somente as α_{s2} e κ -caseínas apresentam pontes dissulfeto. Entretanto, não possuem grupos tiol (SH -) livres [RELKIN et al., 2003]. A β -caseína é a espécie que figura em maior quantidade no leite de vacas [MYLLÄRINEN, BUCHERT e AUTIO, 2007].

A adsorção competitiva entre proteínas e emulsificantes é de grande importância para a textura e a qualidade final do sorvete. Uma grande quantidade de proteínas está envolvida na produção inicial da emulsão óleo-em-água e outros

tensoativos também estão presentes. Durante a fase de resfriamento/aeração, emulsificantes tais como mono e diglicerídeos ou ésteres de polioxietileno sorbitana são adicionados para promover uma coalescência parcial dos glóbulos de gordura. Este processo contribui para a formação de uma rede, a qual é essencial para a “secura”, a cremosidade, resistência à fusão e também para a estabilidade das bolhas de ar [ZHANG e GOFF, 2005].

1.3.2.3 Açúcares

Uma das propriedades mais importantes dos açúcares em alimentos é a sua cristalinidade. Leite condensado, por exemplo, é preparado por evaporação de uma mistura de leite e sacarose. Neste processo, a lactose cristaliza sob a forma de diidrato. Quando pequenas quantidades deste composto são precipitadas, o produto tem uma textura lisa. Se, por outro lado, há um grande teor destes cristais, o resultado final é uma textura arenosa. Açúcares também atuam como agentes conservantes, por aumentarem a pressão osmótica do sistema para um nível no qual microorganismos não podem se reproduzir [SHALLENBERGER e BIRCH, 1975].

A adição de sacarose a soluções aquosas contendo proteínas diminui a afinidade termodinâmica da proteína pelo meio aquoso. Como consequência, a sacarose estabiliza as proteínas globulares contra processos de desnaturação e intensifica as interações proteína-proteína [BRYANT e MCCLEMENTS, 2000]. Os açúcares podem alterar a rota de gelificação das proteínas globulares, por diferentes caminhos: 1) aumento da temperatura de gelificação: este resultado está associado ao fato de que na presença de sacarose, temperaturas mais elevadas são atingidas antes que as moléculas desnaturem; 2) a presença de açúcares diminui a velocidade de gelificação: este efeito é atribuído ao aumento na viscosidade da fase contínua e diminuição na frequência das colisões proteína-proteína; 3) açúcares conduzem a aumento na rigidez de géis protéicos quando estes são aquecidos a temperaturas acima da temperatura de desnaturação por períodos de tempo incapazes de atingir degradação irreversível. Por outro lado, induzem o surgimento de géis fracos quando o aquecimento situa-se abaixo da temperatura de desnaturação ou por curtos intervalos de tempo. Estudos da influência da sacarose

sobre a reologia de misturas proteína-polissacarídeo indicam que a adição de açúcar induz qualitativamente diferentes efeitos sobre a mudança do comportamento viscoelástico do sistema e depende da proporção dos dois componentes, que por sua vez, condiciona outros tipos de interações [SEMENOVA, 2002].

Açúcares constituem uma das fontes mais econômicas de energia e de sólidos para os sorvetes [MOSQUIM, 1999]. Aumentam a viscosidade, realçam os demais sabores, conferem corpo e textura ao produto, além de terem um impacto dramático sobre o comportamento de congelamento dos sorvetes. Uma regra importante ao se determinar o teor de açúcares em formulações para sorvetes: quando se dispõe somente de sacarose à formulação, o teor deste componente não deve exceder 16% pois acima deste limite nota-se a presença de gomosidade no produto final [SENAI, 2004].

1.3.2.4 Água

A água componente dos alimentos, ao assumir o papel de solvente, atua como veículo ideal à dispersão de solutos. Além disto, sua participação é fundamental à ocorrência de processos químicos e enzimáticos. Assim, ao se desenvolver novos produtos, seus efeitos desejáveis e indesejáveis devem ser considerados. Araújo, Queiroz e Figueiredo (2004) relatam que propriedades termofísicas como o calor específico, por exemplo, são bastante afetadas pela quantidade e estado físico em que a água se encontra. A água deve ainda ser pensada como um poderoso agente plasticizante já que, devido à sua natureza fortemente polar, tem grande habilidade em estabelecer associações com sítios específicos distribuídos ao longo das moléculas de proteínas aumentando-lhes a mobilidade e alterando significativamente o comportamento reológico dos alimentos. Moretti (1979) aponta que a água livre nos sorvetes varia de acordo com o teor de sólidos contidos na formulação. Assim, uma mistura com baixo teor de sólidos exigirá maior quantidade de hidrocolóides estabilizantes, ocorrendo o contrário quando a concentração de sólidos na mistura é aumentada.

1.3.2.5 Estabilizantes

No processamento de sorvetes, gomas ou hidrocolóides estabilizantes são agregados às formulações por inúmeras razões: aumentam a viscosidade da mistura, melhoram o corpo e a textura, dão uniformidade ao produto, intensificam a resistência à fusão e facilitam o manuseio. Entretanto muitas pesquisas têm sido focadas sobre o mecanismo pelo qual estas substâncias afetam as propriedades de congelamento ou atuam na inibição de fenômenos de recristalização [HAGIWARA e HARTEL, 1996; MILLER-LIVNEY e HARTEL, 1997; BOLLIGER et al., 2000; REGAND e GOFF, 2003]. Este efeito parece estar baseado no fato de que a capacidade de retenção de água associada a estas moléculas imobiliza a "água-livre" contida no sistema e como afetam a consistência, os estabilizantes têm expressivo efeito sobre a velocidade de transmissão de calor na etapa de congelamento [MOSQUIM, 1999; TIMM 1989].

As quantidades recomendadas para aplicação de alguns estabilizantes estão listadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Teor recomendado (%) para estabilizantes em processamento de gelados comestíveis (SENAI-SP, 2004).

Estabilizante	Sorvetes	Sherbets/soft ice
Alginato de sódio	0,27	0,33
Carragena	0,10	0,25
Goma guar	0,25	0,25
Goma locusta	0,25	0,25
CMC	0,16	0,20
Gelatina 150 <i>bloom</i>	0,50	0,50
Pectina	0,15	0,15

Substâncias como gelatina, carboximetilcelulose, alginato de sódio, goma guar, goma locusta, carragena e goma xantana são amplamente empregadas no processamento de alimentos [LAL, O'CONNOR e EYRES, 2006; FERNANDÉZ et al., 2007]. Espessantes pertencentes à categoria dos carboidratos não formam uma rede tridimensional, apenas sofrem intumescimento pela retenção de água. Não há

orientação molecular e o gel formado é irreversível. Quanto maiores as partes da molécula do polissacarídeo expostas ao meio aquoso, sem risco de aglomeração ou formação de ligações ou contato entre elas, maior será a capacidade de absorção de água e, portanto, menores quantidades destas gomas resultam em bons estabilizantes [MOSQUIM, 1999; MORETTI, 1979].

1.3.2.5.1 Gelatina

A gelatina foi um dos primeiros espessantes empregados em sorvetes e diferentemente dos demais hidrocolóides é um ingrediente de base protéica. Deste modo, aumenta significativamente o valor nutricional das preparações em que é agregada [MOSQUIM, 1999]. Sua aplicação depende da prévia hidratação em água. O tempo de hidratação depende do tamanho das partículas de gelatina. Em meios ácidos, intumescer mais rapidamente e em sistemas contendo concentrações elevadas de sais ou açúcares, o tempo de hidratação fica maior. Desde que limitado a curtos intervalos de exposição, o aquecimento a temperaturas entre 80 - 100 °C pode ser feito sem que haja perda de seu poder gelificante. Dentre suas propriedades podemos citar: formação de géis termorreversíveis e elásticos, prevenção de coalescência e separação de fases em emulsões, inibição de recristalização, formação de filmes e revestimentos, prevenção de sinérese, intensificação da consistência e textura em produtos de baixas calorias, aumento na resistência à fusão em sorvetes, entre outras [GELITA, 2008].

1.3.2.5.2 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose (CMC) é um derivado de celulose produzido, via reação de Williamson, pelo tratamento de celulose com ácido monocloroacético com excesso de hidróxido de sódio. É um importante produto industrial, geralmente isolado e comercializado como sal de sódio [FUJIMOTO, REIS e PETRI, 2002] que dissolvido em água, origina um gel transparente. É um produto de baixo custo, atóxico, incolor e inodoro. Foi inicialmente desenvolvida na Alemanha, para aplicação como substituta da gelatina [COFFEY, BELL e HENDERSON, 1995]. Trata-se de um composto bastante estável ao calor, propenso a se combinar com proteínas lácteas em temperaturas mais elevadas dando origem a complexos com tendência ao deissoramento durante a armazenagem dos produtos. Este

inconveniente pode ser minimizado pela combinação de CMC e carragenas e de modo análogo aos alginatos, não deve ser aplicada em sistemas ácidos, pois seu sal sódico será convertido em ácido insolúvel [MOSQUIM, 1999]. Parâmetros como viscosidade, tixotropia e pseudoplasticidade de soluções de CMC podem ser controladas pela variação na oxidação das cadeias durante sua produção (controle sobre a massa molecular). Como em muitos polieletrólitos, o pH do meio circundante afeta a viscosidade das dispersões deste composto. Em geral, observam-se pequenos efeitos em pH na faixa de 5,0 - 9,0. As interações desenvolvidas por este polímero aniônico não são limitadas pela presença de sais inorgânicos. Os grupos carboxilato podem interagir com a fração catiônica das proteínas produzindo sistemas altamente viscosos [COFFEY, BELL e HENDERSON, 1995].

Figura 4 - Estrutura da carboximetilcelulose (M corresponde a uma espécie catiônica).

1.3.2.5.3 Alginato de sódio

Alginatos compreendem um grupo de polissacarídeos abundantes na natureza, sendo os principais componentes estruturais de algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) nas quais estão presentes sob a forma de uma mistura de sais de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Alginato de sódio é um conhecido estabilizante iônico, solúvel em água fria [LAL, O'CONNOR e EYRES, 2006]. Na indústria alimentícia, empregam-se alginatos como aditivos para melhorar, modificar e estabilizar a textura de uma série de produtos. Suas funcionalidades incluem: intensificador de viscosidade, capacidade de formação de gel e estabilização de misturas aquosas, dispersões e emulsões. Seu poder gelificante resulta da habilidade para reter cátions polivalentes (o mais comum é o cálcio, Ca^{+2}). São

amplamente utilizados na produção de sorvetes, fabricação de bebidas à base de frutas (a fim de evitar sedimentação de partículas) e em cervejas (para aumentar o nível de espuma). Entram ainda na fabricação de carnes, frutas e vegetais reestruturados, produtos panificados, molhos para salada e sobremesas. Em virtude de seu baixo poder calórico (1,4 kcal/g), costumam ser utilizados como agentes de enchimento em formulações light [MANCINI et al., 2002].

1.3.2.5.4 Goma guar

A goma guar é um polissacarídeo natural, não-iônico, solúvel em água e com alta massa molar. Estruturalmente é composta de uma cadeia principal de unidades de manose com cadeias laterais constituídas por unidades de galactose [MOSQUIM, 1999]. É extraída das sementes de uma leguminosa, *Cyamopsis tetragonoloba*. Em água fria, é rapidamente hidratada, gerando soluções bastante viscosas, que apresentam comportamento pseudoplástico. Em concentrações em torno de 1%, tais soluções são bastante tixotrópicas. É mais solúvel que a goma locusta e suas propriedades de emulsificação são mais pronunciadas. Não é afetada pela força iônica do meio onde é aplicada, mas em combinações extremas de pH e temperatura, sofrerá degradação. Interage sinergicamente com goma xantana. É levemente tixotrópica na presença de caseínas, levando a um sistema bifásico [CHAPLIN, 2008]. Não possui galactoses livres ao longo da sua estrutura e, deste modo, previne a formação de géis fracos durante operações de congelamento. Provavelmente, reduz os processos de recristalização porque é capaz de modificar a reologia do meio imediatamente ao redor dos cristais de gelo possivelmente através de entrelaçamentos que dificultam o crescimento dos cristais [PATMORE, GOFF e FERNANDES, 2003].

Figura 5 - Estrutura da goma guar.

1.3.2.5.5 Goma locusta, goma jataí ou goma alfarroba

A goma locusta é extraída das sementes da árvore de alfarroba (*Ceratonia siliqua*), uma leguminosa facilmente encontrada na região do Mediterrâneo. É uma galactomanana semelhante à goma guar, entretanto é menos solúvel e gera sistemas menos viscosos. Tem um acentuado efeito sobre o retardamento de processos de recristalização [CHAPLIN, 2008]. É pouco empregada na fabricação de gelados e quando aplicada, sempre se encontra combinada com agar ou kappa-carragena. Sua dispersão deve ser feita em água a 25 °C para então, ser aquecida a 82 °C, sob agitação. O gel formado é elástico, resistente a rupturas e sem tendência a sinérese [MOSQUIM, 1999]. É amplamente utilizada na indústria alimentícia como viscosificante, estabilizante e gelificante em produtos como sucos, bebidas dietéticas, sobremesas, alimentos infantis e comida para animais [GONÇALVES e ROMANO, 2005] ou como substituta para a gordura em sorvetes, molhos e outros alimentos [POLLARD et al., 2007].

Figura 6 - Estrutura da goma locusta.

1.3.2.5.6 Carragena, *Irish moss* ou Gelose

Carragena é o termo coletivo utilizado para representar os polissacarídeos obtidos a partir de algas da família *Rhodophyceae*, por extração alcalina. É uma das duas gomas sulfatadas de ocorrência natural (a outra é a furcelana). Tem uma cadeia linear, composta por moléculas de galactose como unidades de repetição, com diferentes proporções e localizações dos grupos éster-sulfato. Estas variações originam três tipos de gomas com propriedades distintas: kappa-carragena, iota-carragena e lambda-carragena. A cada tipo de carragena é associado um conjunto

específico de propriedades. Por exemplo, todas se dissolvem em água, mas somente o tipo lambda é completamente solúvel em água fria. Em diversos sistemas, a hidratação das formas kappa e iota só se dá totalmente em temperaturas acima de 70 °C. Os cátions normalmente empregados para induzir processos de gelificação têm um papel relevante nas propriedades das carragenas. Interações de grande interesse têm sido conseguidas na mistura de carragenas com outras gomas, especialmente goma locusta. Esta combinação produz géis elásticos com baixa sinérese, quando a 50 - 60 °C, sendo que a força do gel é máxima com proporções na faixa de 40 : 60 a 60 : 40 de kappa carragena e goma locusta [SADAR, 2004].

Figura 7 - Estruturas das diferentes formas de goma carragena.

1.3.2.5.7 Goma Xantana

A goma xantana é um polissacarídeo extracelular obtido a partir de *Xanthomonas campestris*. Sua estrutura química é composta de glucose, manose e resíduos de ácido glucurônico, além de acetato e piruvato. Sua massa molecular está na faixa de milhões de unidades. Não forma géis rígidos quando empregada sozinha em um sistema, mas formará um gel termorreversível quando misturada às gomas locusta e tara. O mesmo resultado é alcançado quando a goma é adicionada

de quitosana. O gel resultante tem uma excelente textura, é bastante elástico e com grande força de ruptura [MARTÍNEZ-RUVACALBA, CHORNET e RODRIGUE, 2007]. É um excelente agente espessante. Sob cisalhamento a viscosidade de dispersões de xantana diminui, mas é prontamente recuperada quando esta é removida. Isto ocorre em razão da habilidade que a goma apresenta para estabelecer associações por pontes de hidrogênio e entrelaçamentos nas cadeias poliméricas. Quando exposta a uma ação cisalhante, os agregados são rompidos e as moléculas se alinham na direção da tensão aplicada, justificando a pseudoplasticidade observada [SADAR, 2004].

Figura 8 - Estrutura molecular da goma xantana.

1.3.2.6 Sólidos Não Gordurosos de Leite

Sólidos Não Gordurosos de Leite (SNGL) são de alto valor nutritivo, reduzem a temperatura de congelamento (efeito crioscópico) e conferem viscosidade, corpo e textura ao sorvete [SENAI, 2004]. Sua composição inclui lactose, micelas de caseína, proteínas de soro de leite, minerais, vitaminas, ácidos [GOFF, 1997b]. A aplicação de sólidos de soro de leite como substituinte do leite desnatado em sorvete é recomendada uma vez que, além do ganho biológico confere melhorias das propriedades mecânicas, além de reduzir o custo final [SILVA e BOLINI, 2006]. Ao se projetar uma formulação, a quantidade mínima destes componentes deve ser de 85% calculado sobre o teor de gordura, pois abaixo deste limite o batimento não é satisfatório e a fração gordurosa pode se separar. Entretanto, o uso de

quantidades excessivas de SNGL resulta em uma cristalização indesejável da lactose. Em uma formulação balanceada, o teor de lactose não deve exceder a 9% da quantidade de água. Isto corresponde a um limite máximo de 16% de SNGL na formulação [TIMM, 1989].

1.3.2.7 Aditivos

A Portaria 540 da Secretaria de Vigilância Sanitária/Ministério da Saúde (Brasil, 1997), classifica como aditivo qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos, sem propósito de nutrir, com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento. Ao agregar-se poderá resultar em que o próprio aditivo ou seus derivados se convertam em um componente de tal alimento. Esta definição não inclui os contaminantes ou substâncias nutritivas que sejam incorporadas ao alimento para manter ou melhorar suas propriedades nutricionais.

Hidrocolóides e emulsificantes são os aditivos mais comuns empregados na fabricação de sorvetes. Os limites fixados para a aplicação destas substâncias são de 0,01 a 0,5% para hidrocolóides estabilizantes e 0,01 a 0,2% para os emulsificantes. Corantes e aromatizantes também são normalmente adicionados às formulações.

1.4 Ingredientes especiais

1.4.1 Quitosana

Os carboidratos abrangem um extenso grupo de substâncias largamente encontradas na natureza. São excelentes fontes de energia. Por outro lado, a exemplo do glicogênio, operam também como sistemas de reserva energética. Aparecem ainda como agentes estruturais de células. O **Codex Alimentarius** registra a natureza multifuncional dos carboidratos: antiaglutinante, agente de

enchimento, emulsificante, gelificante, umectante, estabilizante, adoçante e espessante. Entre as funções não listadas pode-se incluir: efeito quelante, crioproteção, secante, substituto de gordura, carreador de aroma, precursor de cor (através de Reação de Maillard), substrato em processos fermentativos. De acordo com a massa molar, classificam-se em: açúcares, oligossacarídeos e polissacarídeos [VORAGEN, 1998]. São substâncias cujas propriedades químicas, físicas e biológicas são dramaticamente marcadas pela estrutura espacial de suas moléculas.

Polissacarídeos, uma classe de macromoléculas naturais que provêm de matérias agrícolas ou rejeitos de cascas de crustáceos, têm tendência a serem extremamente bioativos [PRASHANTH, 2006]. Interações proteína-polissacarídeo são intensamente investigadas em uma série de aplicações: ação anticoagulante da heparina; proteção de enzimas contra efeitos da pressão ou temperatura; complexos enzima-substrato ou ainda, fracionamento e recobrimento de proteínas lácteas [GANZEVLES et al., 2006].

Quadro 2 – Principais interações entre biomacromoléculas (McClements, 2006).

- Interações eletrostáticas – estas interações são importantes para moléculas que tenham carga elétrica nas condições em que são utilizadas (pH e força iônica). Podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da carga dos grupos envolvidos.
- Exclusão estérica – o volume relativamente grande ocupado por muitos biopolímeros em solução reduz a entropia do sistema devido à redução no espaço disponível para as cadeias poliméricas.
- Interações hidrofóbicas – estas interações são de interesse para moléculas em meio aquoso que possuam grupos não-polares e manifestem tendência à auto-associação.
- Pontes de hidrogênio – relevantes para biomacromoléculas que apresentem segmentos ao longo de suas cadeias e que possam estabelecer pontes intermoleculares através de estruturas helicoidais ou pregueadas.

Misturas de proteínas e polissacarídeos resultam em: 1) sistema totalmente homogêneo, onde as duas espécies coexistem; 2) separação de fase decorrente de incompatibilidade termodinâmica; 3) formação de complexos solúveis ou coacervados, que dependem de parâmetros físico-químicos que alteram as interações eletrostáticas. É bem estabelecido o fato de que o pH tenha papel decisivo na extensão destas interações e é determinante sobre o potencial

eletrostático distribuído ao longo das cadeias de proteínas. Tais interações levam à formação de complexos solúveis quando o pH encontra-se acima do ponto isoelétrico das proteínas [MOUNSEY et al., 2008].

Do ponto de vista da legislação vigente, conforme preconizado pela Resolução nº. 18 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária [Brasil, 1999], o alimento ou ingrediente que alegar propriedades funcionais ou de saúde pode, além de funções nutricionais básicas, quando se tratar de nutriente, produzir efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou efeitos benéficos à saúde, devendo ser seguro para consumo sem supervisão médica.

A quitina foi descoberta em 1811, pelo francês *Henri Braconnot*. Este biopolímero é sintetizado por uma grande quantidade de organismos e, levando-se em conta a quantidade total produzida anualmente no mundo, pode-se considerá-la o material mais abundante depois da celulose. Ocorre sob a forma de microfibrilas cristalinas ordenadas, formando componentes estruturais do exoesqueleto de artrópodes ou nas paredes celulares de fungos e leveduras. Também é produzida por plantas inferiores e animais, desempenhando funções nos pontos onde força é requerida. Quando o grau de desacetilação da quitina alcança cerca de 50% (dependendo da origem do polímero), ela se torna solúvel em meio aquoso acidulado e passa a ser chamada de quitosana [RINAUDO, 2006].

Figura 9 - Usos possíveis para a quitosana obtida a partir de suas fontes [Prashanth, 2007].

Embora as duas espécies sejam estruturalmente similares, o comportamento químico e as propriedades físicas são bastante distintas. Ambas registram a presença de grupos hidroxila e amino, porém a quitosana é menos cristalina que a quitina e, deste modo, é correto presumir que apresenta maior facilidade de acesso às substâncias reagentes. A quitosana é um poliéter linear de alta massa molar (10^4 a 10^6 g/mol) cuja bioatividade, biocompatibilidade e biodegradabilidade a viabilizam para inúmeras aplicações biomédicas e industriais. Estas propriedades são altamente dependentes da distribuição da massa ao longo da cadeia polimérica, bem como do grau de desacetilação e degradação da molécula durante a hidrólise alcalina da quitina. Vários pesquisadores vêm desenvolvendo métodos para melhorar as propriedades da quitosana usando modificações químicas e enzimáticas [MARTÍNEZ-RUVACALBA, CHORNET e RODRIGUE, 2007; KANATT, 2007].

Figura 10 - Estruturas moleculares da quitina e da quitosana.

Winterowd e Sandford (1995), relatam que tanto a quitina quanto a quitosana participam de reações de neutralização nas quais o par de elétrons não-ligante associado ao átomo de nitrogênio do grupo amino, na posição C-2, atua como base de Brönsted-Lowry, sofrendo protonação. Deste modo, a estrutura fica positivamente carregada e assim, justifica-se sua solubilização em meio aquoso (Figura 11).

Figura 11 - Representação esquemática da reação de protonação das moléculas quitina/ quitosana.

Polieletrólitos como a quitosana são polímeros com grupos potencialmente ionizáveis e, em solventes polares, são dissociados em políons e contra-íons. Fortes interações elétricas entre estas espécies respondem por suas propriedades em solução. Hidrogéis são usualmente formados por cruzamentos covalentes de polímeros hidrofílicos lineares para formar uma rede de material capaz de absorver água e ainda assim permanecer insolúvel [MARTINEZ-RUVALCABA, CHORNET e RODRIGUE, 2007].

Sistemas contendo quitosana/proteínas de soro de leite e suas influências sobre as propriedades de emulsões foram estudados por Speiciene e colaboradores (2007), porém pouco ainda se conhece. No mesmo trabalho, os autores apontam ainda que interações entre quitosana e β -lactoglobulina em soluções aquosas poderiam formar complexos solúveis ou insolúveis, dependendo do pH. Guzey e McClements (2006) afirmam que estas interações podem ser físicas (atração eletrostática) ou químicas (Reação de Maillard) e que tem sido proposto, por exemplo, que a adstringência percebida em formulações de alimentos contendo quitosanas seria devido à formação de complexos insolúveis entre o biopolímero catiônico e proteínas aniônicas encontradas na saliva.

A demanda crescente por alimentos isentos de conservantes químicos foca os esforços na descoberta de agentes antimicrobianos naturais e, neste contexto, a atividade não-usual da quitina, da quitosana e seus derivados, como por exemplo, a *N*-succinil quitosana (Figura 12), contra diferentes grupos de microrganismos como bactérias, fungos e leveduras têm recebido considerável atenção nos últimos anos.

Figura 12 - Estrutura da *N*-succinil quitosana.

A exata ação antimicrobiana destas moléculas ainda é desconhecida, mas parece que a interação entre as cargas positivas distribuídas ao longo da estrutura do biocomposto e as cargas negativas na membrana celular dos agentes microbiológicos leva à expulsão de proteínas e demais constituintes intracelulares [SHAHIDI, 1999].

A potencialidade da quitosana como ingrediente em aplicações alimentícias foi proposta na emulsificação de produto especialmente desenhado para sofrer escurecimento não-enzimático em microondas; em hambúrguer livre de drenagem de óleo durante a cocção; formulação para margarina. Também foi utilizada na estabilização de espuma protéica contendo 30% de gordura. Esta tecnologia seria adequada à produção de merengues à base de chocolate e *marshmallows* aromatizados com óleos essenciais. Foi testada em sobremesa congelada mantida a 20 °C, durante 60 minutos. O produto apresentou baixa taxa de fusão e sua patente foi requerida em 1991, no Japão. Também foi avaliada como agente de retenção da forma em formulação para queijo submetido à temperatura de 80 °C. Como gelificante, foi empregada na produção de geléia à base de suco de fruta [WINTEROWD e SANDFORD, 1995].

Quitosana produz emulsões múltiplas (a/o/a) sem a adição de qualquer surfactante, já que este biopolímero é composto de uma mistura de moléculas com diferentes graus de desacetilação (GD). Então, aquelas com alto GD promovem a formação de emulsões óleo-em-água, enquanto as de baixo GD levam à emulsificação de água dentro de gotículas de óleo [RODRIGUEZ, 2002]. Cadeias com elevada massa molecular têm sido reportadas como excelentes formadoras de filmes que resultam de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares [BASAVARAJU et al., 2006]. Em estudo recente, a toxicidade da biomolécula foi investigada. Os resultados apontaram que o composto é completamente seguro [NAITO et al., 2007].

1.4.2 Aveia

A aveia (*Avena sativa*) é um ingrediente bastante empregado em formulações alimentícias. As frações ricas em β -glucanas podem ser indicadas para uso como ingredientes nutracêuticos, substitutos de gordura em sorvetes, espessante de

molhos e na formulação de almôndegas e embutidos cárneos. Já as frações ricas em proteínas, com elevado valor nutritivo, fruto de um bom balanceamento de aminoácidos, podem ser indicadas para a produção de pães, alimentos infantis, dietas para esportistas e alimentos geriátricos [DANIEL et al., 2006]. O uso das β -glucanas como hidrocolóides na indústria de alimentos é baseado em sua potencialidade como agente reológico, isto é, seu poder gelificante e sua habilidade para aumentar a viscosidade de sistemas aquosos. Assim, podem ser utilizadas como espessantes para modificar a textura e aparência dos produtos [LAZARIDOU, 2007a]. Uma possível explicação para a elevada viscosidade apresentada por dispersões aquosas desta molécula estaria na atração por pontes de hidrogênio, verificada entre cadeias adjacentes.

Componentes estruturais das paredes celulares dos cereais, as β -glucanas [(1,3) (1,4)- β -D-glucanas] estão presentes em mínimas quantidades no trigo, porém são constituintes maiores da aveia e da cevada. Têm estrutura linear, composta por unidades de glucose (β -D-glucopiranosil) unidas por ligações glicosídicas β -1,4 e β -1,3 [FRANCISCO, 2005].

A pesquisa e desenvolvimento de novos tipos de alimentos contendo β -glucanas são necessários para promover a ingestão de 3g β -glucanas/dia, que é a quantidade definida pelo FDA como limite satisfatório à obtenção dos efeitos benéficos à saúde [LYLY et al., 2003]. As β -glucanas afetam positivamente a saúde porque diminuem o colesterol sanguíneo e os níveis de glicose [JOHANSSON et al., 2006]. Entretanto, Lyly e colaboradores (2003), apontam que a grande viscosidade imposta sob algumas circunstâncias pode causar problemas durante as diversas etapas do processamento industrial de alimentos. Indicam também que β -glucanas de baixa massa molecular induzam, talvez, a melhores propriedades sensoriais que aquelas de alta massa molecular, devido à menor viscosidade conferida aos produtos em que sejam empregadas. Porém, evidências sobre uma melhor eficácia fisiológica relacionada a produtos com menor impacto sobre a viscosidade ainda não foram bem estabelecidas. Vitamina E, fenólicos, avenantramidas, flavonóides e esteróis figuram entre as inúmeras substâncias que respondem pela atividade fisiológica encontrada na aveia [PETERSON, 2001].

Figura 13 – Estrutura química da β -glucana.

Os níveis de β -glucanas em aveias estão na faixa entre 4 - 7%. Entretanto, durante a extração, estes valores podem ser elevados para até próximo de 90%, dependendo do pH do extrator, da temperatura empregada, do tempo de operação. As dispersões de β -glucana exibem comportamento pseudoplástico em concentrações em torno de 0,5%. Quando a taxa de cisalhamento está abaixo de 10 s^{-1} , o mesmo comportamento pode ser identificado mesmo em 0,1%. Quando adicionadas de sacarose em concentrações variando entre 20 - 50% registra-se aumento na viscosidade do sistema. Porém, se as concentrações empregadas estiverem na faixa de 65 - 75%, este parâmetro diminui [BURKUS, 2000].

1.4.3 Gordura de Palma

A palma (*Elaeis guineensis*) é originária do oeste africano. O óleo de palma é derivado do mesocarpo (polpa) do fruto da palmeira e a fração conhecida como óleo de palmiste é obtida a partir da amêndoa contida em seu interior [ONG, CHOO e OOI, 1995]. O óleo de palma consiste principalmente de triacilgliceróis dos ácidos palmítico e oléico e é semi-sólido em temperatura ambiente [O'BRIEN, 2004].

O óleo de palma tem larga utilização na indústria alimentícia (cerca de 90% da produção mundial), podendo ser aplicado como gordura para panificação, margarinas, gorduras para biscoitos, sorvetes, chocolates e produtos extrusados. Além de ser fonte de vitaminas A e E, o óleo de palma é estável a altas temperaturas e adequado para ser utilizado em frituras [VIEIRA, REGITANO-D'ARCE e OETTERER, 1997]. O conteúdo de vitamina E no óleo de palma é único: 70% de tocotrienóis e 30% de tocoferóis [AL-SAQER et al., 2004].

O volume de informações acerca de transtornos metabólicos provocados pelo consumo de alimentos contendo ácidos graxos *trans*, tais como massas, bolos, doces, batatas fritas, entre outros [MORGADO et al., 1998] aponta para aumento nos níveis de colesterol sanguíneo e doenças coronárias, além de reduzirem o peso e o crescimento fetal [Ong, Choo e Ooi, 1995]. Assim, de acordo com Agropalma (2008), como a extração do óleo de palma de suas fontes é conseguida por meios físicos e o produto resultante não passa por hidrogenações, consiste em uma excelente alternativa para atender às demandas da cadeia processadora de alimentos.

1.4.4 Frutose

Embora apresentem mesma fórmula molecular ($C_6H_{12}O_6$), glicose e frutose diferem quanto à distribuição dos átomos em suas moléculas. Os xaropes de glicose são obtidos a partir do amido, por ação de ácidos ou enzimas e são comercialmente caracterizados através do valor DE (dextrose equivalente) que é indicativo de seu poder redutor, calculado em termos da quantidade de dextrose presente no sistema e é tomado sobre uma base em matéria-seca. Assim, quando o amido apresentar alto grau de conversão, obviamente consistirá em grandes quantidades de glicose e corresponderá a altos valores de DE. Ao contrário, baixos graus de conversão resultarão em xaropes de baixa DE [SHALLENBERGER e BIRCH, 1975].

Figura 14 - Estruturas espaciais da glicose (esquerda) e frutose (direita).

A frutose ocorre naturalmente em frutas, vegetais e seus extratos, bem como no mel, dando a estes alimentos seu típico sabor adocicado. Seu dulçor é cerca de 70% maior que o da sacarose. Interações entre frutose e amido respondem por

aumento no volume de bolos. Em condições de acidez, moléculas de frutose não hidrolisam. Portanto, aroma e sabor de alimentos preparados com este adoçante, são mais estáveis ao tempo de armazenamento. A baixa taxa de recristalização leva a produtos com maior maciez. Esta característica também pode ser explicada em razão da alta capacidade de retenção de água pelas moléculas de frutose. Quando adicionada a polpas de frutas congeladas, mantém a integridade das células vegetais por imobilização de moléculas H_2O e conseqüente prevenção de perdas mecânicas provocadas pelo crescimento de cristais de gelo [FRUCTOSE INFORMATION CENTER, 2008].

Comercialmente, a frutose é produzida a partir da isomerização da glucose, que por sua vez é obtida por hidrólise multi-enzimática do amido. Uma alternativa para esse processo é a hidrólise da inulina, polímero da frutose encontrado como carboidrato de reserva em várias plantas da família asterácea, como *Cichorium intybus* e *Helianthus tuberosus*. A frutose é bem tolerada por pacientes diabéticos e está associada ao aumento nos níveis de absorção de ferro em crianças [PESSONI et al., 2004].

Quadro 3 - Atividade edulcorante de diferentes substâncias em relação à sacarose (índice 100) [SENAI, 2004].

Edulcorante	Doçura relativa	Edulcorante	Doçura relativa
Sacarose	100	Galactose	32
Frutose	170	Maltose	32
Açúcar invertido	127	Lactose	16
Glicose	74	Sorbitol	54 - 70
Xarope de milho (62 DE)	68	Sacarina	200 - 700
Xarope de milho (52 DE)	58	Ciclamato	20 - 70
Xarope de milho (42 DE)	50	Aspartame	160 - 200
Xarope de milho (32 DE)	42	Acessulfame-K	100 - 200

Nota: De acordo com Arbuckle (1996), o xarope de frutose tem doçura relativa de 86 – 125.

1.5 Reologia

Reologia se refere à deformação seguida do fluxo de uma substância e, em particular, seu comportamento em zonas transientes entre sólidos e fluídos. Além disto, tenta definir a relação entre a tensão que age sobre um dado material e a deformação resultante e/ou o fluxo que passa a ocorrer [TABILO-MUNIZAGA e

BARBOSA-CÁNOVAS, 2005]. Enquanto fluídos ideais, tais como líquidos e gases deformam-se irreversivelmente e escoam sob ação de uma força, sólidos elásticos recuperam completamente suas características quando a tensão que lhes era aplicada é removida. Entretanto, existem sistemas, incluindo alimentos, que possuem simultaneamente algumas das características dos sólidos e dos líquidos, são os chamados materiais **viscoelásticos**. Assim, medir e especificar suas propriedades podem ser tarefas bastante difíceis.

Reiner (1964) propôs o **Número de Deborah** como um meio de distinção entre sólidos e líquidos. O número é baseado em sua interpretação de uma passagem bíblica encontrada no Livro dos Juízes, 5 : 5. Ele estabeleceu que o cântico de Débora, dado após a vitória sobre os filisteus, poderia ser traduzido como **“Os montes se derreteram diante do Senhor”**. Segundo sua interpretação, os montes poderiam fluir diante do Senhor, mas não diante do homem, porque o tempo de observação para Deus é infinito. Deste modo, o Professor Reiner apontou a necessidade de se considerar o tempo do processo como fator, quando da caracterização de uma substância como sólido ou líquido. Matematicamente, o **Número de Deborah** é definido pela Equação (4):

$$D = \frac{t_r}{t_o} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde D é o número de Deborah; t_r é o tempo de relaxação e t_o é o tempo de observação.

Valores elevados para o **Número de Deborah** definem comportamento sólido. Por outro lado, baixos valores para esta mesma relação são indicativos de sistemas com comportamento predominantemente líquido. É importante lembrar que todos os materiais são viscoelásticos, mas o caráter viscoso ou elástico prevalecerá sob determinadas condições [STEFFE, 1996]. Assim, já que a interação alimento-consumidor é relativamente curta, o número de Deborah é grande e, como consequência, alguns alimentos podem parecer mais sólidos em avaliações sensoriais do que de fato os testes mecânicos indicam [BOURNE, 2002].

O escoamento de um fluido conforme concebido por *Newton* é conhecido como fluxo laminar e pode ser visualizado como um conjunto de planos paralelos infinitamente finos que deslizam tangencialmente uns sobre os outros em resposta a uma força constante que lhes seja aplicada quando este fluido está confinado entre uma superfície estacionária e uma superfície paralela que se movimenta em velocidade constante. Deste modo, um gradiente de velocidade é estabelecido no espaço existente entre as duas superfícies, tendo valor nulo no ponto de contato com a área estacionária e valor máximo na zona correspondente à região que se desloca. Estas condições resultam no cisalhamento do material. A tensão de cisalhamento (τ) é definida como a força de cisalhamento por unidade de área. Já o gradiente de velocidade, por unidade de espessura da amostra, é a chamada taxa de cisalhamento (γ). A constante de proporcionalidade (η) entre estas duas grandezas foi chamada por *Isaac Newton* de coeficiente de viscosidade ou, simplesmente, viscosidade e é descrita pela Equação (5) (TUNG e PAULSON, 1995):

$$\tau = \eta \gamma \quad (\text{Eq. 5})$$

onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa); η é a viscosidade (Pa . s) e γ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹).

Os parâmetros físicos que afetam a viscosidade de um sistema, além, obviamente, da tensão e da taxa de cisalhamento são: temperatura, natureza do solvente, concentração e massa molar do soluto, além de partículas suspensas. O efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de alimentos vem sendo bastante pesquisado [BRANCO e GASPARETO, 2003; VIDAL, PELEGRINE e GASPARETO, 2004; DAK, VERMA e JAAFFREY, 2007; DAUTANT et al., 2007; LAI, LI e LI, 2008] e de acordo com Rao (1999), pode ser quantificado através de uma equação do tipo Arrhenius, Equação (6):

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_a / RT) \quad (\text{Eq. 6})$$

onde η é a viscosidade aparente a uma dada taxa de cisalhamento; η_{∞} é um fator de frequência; E_a é a energia de ativação do fluxo viscoso (J mol⁻¹); R é a constante

universal dos gases ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta da amostra (K). Qualitativamente, E_a é uma grandeza indicativa do grau de interação entre os diversos ingredientes constituintes da formulação, já que exprime a dimensão da barreira energética a ser vencida antes que o fluxo viscoso tenha início.

A correlação entre a tensão e a taxa de cisalhamento define o comportamento de fluxo de uma substância e os diagramas que mostram como estas grandezas variam entre si são denominados **curvas de fluxo**. De acordo com o perfil exibido por estas curvas, os materiais poderão assumir um dos comportamentos mostrados na Figura 15:

Figura 15 – Diferentes comportamentos de fluxo verificados nos materiais.

A maioria dos alimentos assume comportamento não-newtoniano e a viscosidade pode aumentar ou diminuir com o tempo, mesmo em taxas de cisalhamento constantes. Nestas condições, temos fenômenos **tempo-dependentes**. Quando há diminuição da viscosidade com a taxa de cisalhamento aplicada, o sistema é dito **shear thinning** ou **pseudoplástico** e nos casos opostos, o material é chamado de **shear thickening** ou **dilatante** [TABILO-MUNIZAGA e BARBOSA-CÁNOVAS, 2005]. A dilatância, embora menos comum que a pseudoplasticidade, caso ocorra, pode trazer consequências catastróficas já que agitadores ou bombas, por exemplo, necessitariam de esforço extra ao seu funcionamento, acarretando em danos ao sistema de processamento [HUNTER, 1993].

Suspensões, emulsões e espumas alimentícias são fluídos tempo-dependentes e mostram comportamento **tixotrópico** ou **reopético**. Um fluído

tixotrópico é aquele cuja rede estrutural é temporariamente degradada (aumento de entropia) sob ação de uma tensão cisalhante, sendo restaurada após a remoção do elemento desorganizador. Já os que se enquadram na segunda categoria, ao serem perturbados por uma força externa exibem aumento na organização microscópica (diminuição de entropia), retornando à condição de origem quando esta força deixa de atuar [BARNES, 1997; ABUL-JDAYIL, 2003]. Estes comportamentos podem ser facilmente identificados nas curvas força-tempo obtidas a partir da análise de um material. Nos casos em que as curvas de “quebra-regeneração” giram no sentido horário a amostra é tixotrópica e se girarem no sentido anti-horário, o material é reopético (Figura 16).

Figura 16 – Comportamento tixotrópico e reopético.

Para se determinar as propriedades viscoelásticas de alimentos, ao invés da aplicação de uma tensão constante levando a um fluxo em estado estacionário, tem-se popularizado a submissão de amostras a tensões ou deformações oscilantes como uma função senoidal do tempo [RAO, 1999], conforme a Equação (7):

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{Eq. 7})$$

sendo τ a tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 a tensão inicial de cisalhamento (Pa); ω a velocidade angular (rad/s).

Testes realizados nestas condições são chamados de “**testes dinâmico-reológicos**” e fornecem dados de viscosidade e elasticidade relacionados com a frequência aplicada: ou seja, associam a frequência (f) ou a velocidade angular (ω) com a deformação ou tensão resultante e requerem medições em uma faixa de frequências. Por isto, costumam consumir bastante tempo. Realizar um teste

oscilatório significa que o sensor do reômetro é desviado para a direita e para a esquerda, em função do tempo, de um ângulo ϕ bastante pequeno, não mais que 1° . Este fato leva a uma conclusão muito importante para os testes dinâmicos e suas aplicações: amostras de fluidos viscoelásticos e mesmo de sólidos não são mecanicamente perturbadas e nem suas estruturas internas são rompidas durante o teste e as amostras são testadas reologicamente apenas com as estruturas em repouso [SCHRAM, 2006].

Figura 17 – Aplicação de tensão ou deformação oscilante em teste dinâmico.

Os resultados obtidos nos testes oscilatórios são muito sensíveis para a composição química e arranjo físico, sendo muito apropriados em inúmeras aplicações como determinação da força de gel, acompanhamento da gelatinização do amido em função da temperatura, caracterização de transições vítreas, desnaturação de proteínas, formação de coágulos em produtos de origem láctea, testes de *shelf-life* e correlação de medidas instrumentais com a percepção sensorial [STEFFE, 1996]. A forma característica das curvas de vários parâmetros viscoelásticos plotados como função da frequência oscilatória (em coordenadas logarítmicas) pode ser qualitativamente associada com diferentes tipos de respostas moleculares, relevantes na determinação macroscópica do fluxo [TUNG e PAULSON, 1995]. A quantificação destas modificações é feita a partir dos parâmetros relacionados no Quadro 4:

Quadro 4 - Relações matemáticas utilizadas em ensaios oscilatórios.

Parâmetro	Relação matemática
Módulo elástico (G')	$G' = (T_0/\gamma_0) \cos \delta$
Módulo viscoso (G'')	$G'' = (T_0/\gamma_0) \sin \delta$
Fator de perda ($\tan \delta$)	$\tan \delta = G''/G'$
Módulo complexo (G^*)	$G^* = T_0/\gamma_0 = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}$
Viscosidade complexa (η^*)	$\eta^* = G^*/\omega = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]^{1/2}$
Viscosidade dinâmica (η')	$\eta' = G''/\omega$
Viscosidade dinâmica complexa (η'')	$\eta'' = G'/\omega$

onde T_0 a tensão de cisalhamento; γ_0 é a deformação; $\cos \delta$ é o cosseno do ângulo de fase; $\sin \delta$ é o seno do ângulo de fase, $\tan \delta$ é a tangente do ângulo de fase e ω é a velocidade angular.

1.6 Textura

A avaliação da textura de produtos alimentícios é um processo complexo e dinâmico. A Organização Internacional para Padronização (ISO) tem definido textura como "todos os atributos mecânicos, geométricos e de superfície, perceptíveis em um produto através de meios mecânicos, táteis e por receptores visuais e auditivos" [BARRANGOU et al., 2006].

Os processadores de alimentos de um modo geral, nem sempre dispensam à textura a real importância que este parâmetro merece. Caracterizações texturais são extremamente importantes em uma série de alimentos como aipo, batatas *chips*, queijos, pães e biscoitos [KEALY, 2006]. Assim, alcançar a qualidade textural desejada em um alimento leva a importantes considerações econômicas [BOURNE, 2002], já que dela depende a aceitação ou rejeição de determinados produtos.

Alimentos contêm uma variedade de interações moleculares que contribuem para a formação da rede estrutural. Géis de biopolímeros, por exemplo, são frequentemente utilizados para investigações mecânicas devido à sua complexidade relativamente baixa quando comparados a alimentos sólidos [BARRANGOU, DAUBERT e FOEGEDING, 2006]. Então, compreender os mecanismos moleculares responsáveis por cada elemento de textura pode auxiliar os cientistas de alimentos no delineamento de arranjos específicos, os quais condicionam fortemente as características microestruturais de um determinado produto [AGUILERA, 2005].

Bourne (2002) aponta que os seguintes postulados relativos aos vários ensaios para caracterização de texturas foram elaborados na década de 1970:

- em testes de compressão, a força é proporcional ao quadrado da massa da amostra;
- em testes de cisalhamento; a força é proporcional à massa da amostra;
- em testes de extrusão, a força independe da massa da amostra.

Testes *back extrusion* (também chamados de bombeamento anular) têm grande potencial na indústria de alimentos, já que são simples, rápidos e de baixo custo sendo usados, por exemplo, na avaliação de frutas e vegetais [PAOLETTI et

al, 1995]. O ensaio consiste na aplicação de uma força sobre o alimento até que ocorra um fluxo através do espaço existente entre a placa de compressão e a parede da célula de teste [BOURNE, 2002].

Uma típica curva força-distância é mostrada na Figura 18. No trecho que vai de **A-B**, o alimento é deformado e comprimido, diminuindo o espaço sob a placa de compressão. Quase não há ruptura da estrutura. Próximo ao ponto **B**, o alimento começa a ser envolvido pelo conteúdo de água presente em sua composição. No ponto **B** ou em regiões imediatas a ele o material é sólido, exceto pela presença de alguma quantidade de ar. Assim, a força requerida à compressão, aumenta. No ponto **C** a estrutura do sistema começa a ser rompida e tem início o fluxo através do vão existente entre a placa de compressão e a parede da célula de teste. O processo continua até atingir o ponto **D**, quando a compressão muda de direção e a força cai a zero. O ponto **C** corresponde à força máxima necessária à extrusão e o platô C-D, indica que o processo permanece. A forma e a magnitude das curvas compressão-extrusão são influenciadas pela elasticidade, viscoelasticidade, viscosidade e comportamento de ruptura do material. Além disto, temperatura, tamanho e homogeneidade da amostra também afetam os resultados [BOURNE, 2002].

Figura 18 – Curva característica obtida em ensaios *back extrusion*.

Algumas das vantagens relacionadas aos ensaios com o probe *back extrusion* são: facilidade de execução, rapidez e a robustez do teste. Uma possível desvantagem que pode ser identificada é o grande nível de força que pode estar além da capacidade de alguns equipamentos analisadores de textura.

1.7 O fenômeno do *speckle* dinâmico ou *biospeckle*

Na interação da luz com uma amostra material podem ser identificados diferentes fenômenos que dependerão das características específicas da superfície irradiada: absorção, reflexão, refração, espalhamento aleatório, entre outros.

De acordo com o *Princípio de Huygens*, quando um raio de luz atinge uma superfície, cada ponto ali localizado passa a atuar como um emissor secundário de novas ondas. Caso a superfície seja opticamente rugosa, isto é, exiba elevações e depressões com tamanho equivalente ao do comprimento de onda da radiação incidente, estas “ondículas” se difundem de forma desordenada e a superposição de duas delas resulta em fenômenos de interferência [HALLIDAY e RESNICK, 1991]. Caso a interferência observada seja construtiva, haverá a formação de zonas claras no espaço ao redor. Nos casos opostos, surgirão zonas sombreadas (Figura 19).

http://ensiklopediseismik.blogspot.com/2007/07/prinsip-huygens-huygens-principle_01.html

Figura 19 - Efeito observado quando radiação luminosa incide sobre uma gotícula.

Dados tomados sobre um sistema através de métodos ópticos, fornecem informações qualitativas e quantitativas que podem ser utilizadas para desenvolver teorias mais completas para a caracterização fenomenológica, através de comparações com outras técnicas analíticas, numéricas e de investigação experimental [AMBROSINI et al., 2002].

Speckle dinâmico ou ***biospeckle*** é um fenômeno que ocorre quando uma amostra ativa é iluminada por uma fonte de luz coerente. Embora configure um inconveniente para registros holográficos de tais amostras, este efeito pode ser utilizado em avaliações de grande interesse em medicina e óptica biomédica, entre outras [PASSONI et al., 2005]. Estudos que podem ser feitos por técnicas de

speckle são: investigação do potencial germinativo de sementes, monitoramento de secagem de tintas, velocimetria de fluxo sanguíneo, senescência de frutos, mobilidade de microrganismos, drenagem e coalescência em espumas [BRAGA JUNIOR et al., 2003; BRAGA JUNIOR et al., 2007; MARTINEZ, 2004].

Os espalhamentos resultantes da atividade das amostras mostram deslocamentos que correspondem às mudanças na estrutura e geram um padrão codificado que carrega informações acerca da superfície avaliada [Federico et al, 2006]. Devido ao caráter randômico do espalhamento, sua descrição exige métodos estatísticos. Maiores detalhes a respeito da origem do efeito, bem como de seu tratamento matemático podem ser encontrados em Goodman (1984). A evolução temporal do padrão granulado pode ser avaliada através de diferentes métodos: ***Bandas Espectrais de Fourier, Mapeamento de Fujii, Função de Auto-Correlação***, entre outras.

Figura 20 – Determinação de atividade em tecido vegetal. As áreas vermelhas nos mapas de Fujii correspondem a regiões com grande atividade. No topo (à direita), a região azul central indica o ponto de inserção peduncular que, após a colheita, tende à necrose a fim de minimizar contaminação por agentes biológicos. Abaixo (à direita), as áreas azuladas equivalem àquelas zonas em que as lesões encontram-se em adiantado estágio [Silva, 2007. Imagens reproduzidas com permissão].

Capítulo 2

Formulações para Sorvetes Desenvolvidas com Aplicação de Ingredientes Especiais

Resumo

O desenvolvimento de alimentos processados exige compreensão dos principais fenômenos que ditam as interações entre os ingredientes comuns às formulações, bem como dos efeitos que as diferentes operações unitárias têm sobre o produto final. Em sorvetes, ingredientes como gorduras, têm impacto sobre as propriedades mecânicas, resistência à fusão e palatabilidade. Açúcares, além de responderem pelo sabor, afetam o comportamento de congelamento das misturas processadas. Polissacarídeos influenciam a estabilidade física da emulsão, textura e controlam fenômenos de recristalização. O objetivo deste trabalho foi desenvolver formulações para sorvetes com aplicação de ingredientes diferenciados. Para tanto, foi proposta a aplicação de N-succinil quitosana como emulsificante e estabilizante. Foi empregada gordura de palma como alternativa às gorduras vegetais hidrogenadas. Utilizou-se xarope de frutose em substituição ao xarope de glicose e um extrato aquoso de aveia foi testado para a fabricação de produtos sem lactose. A quitosana succinilada demonstrou excelente aplicabilidade dentro das quantidades e condições em que foi utilizada. As mesmas observações foram feitas em relação à gordura de palma. A aplicação de xarope de frutose alterou o teor de sólidos totais dos sorvetes e levou a produtos com maior velocidade de fusão. A utilização de extrato de aveia resultou em alimentos de menor conteúdo energético.

Palavras-chave: sorvetes, xarope de frutose, quitosana modificada, gordura de palma, beta-glucanas, comportamento de fusão.

Abstract

The development of processed foods require the comprehension of the phenomena that dictate the ingredient interactions normally used in food formulations, as well as the effects of the numerous operations involved in processing of final product. In ice creams, components as fats has impact on mechanical properties, melting resistance and palatability. Sugars are responsible by taste, but also affect the freezing behavior of the processed mixes. Polysaccharides have influence on physical stability of emulsion, texture and control recrystallization phenomena. The objective of this work was to develop ice cream formulations by application of special ingredients. Thus, utilization of N-succinil chitosan as

emulsifier and stabilizer agents was proposed. Was employed palm fat as alternative to hydrogenated vegetable fat. Fructose syrup was used as a substitute to glucose syrup and an oat aqueous extract was tested to production of lactose free dessert. The biopolymer chitosan exhibited an excellent applicability in quantity and conditions in which was used and same observations were made from palm fat. Fructose syrup caused changes in solids content of the ice creams and leaded to products with higher melting rate. The use of oat extract resulted in foods less caloric.

Key-words: *ice creams, fructose syrups, modified chitosan, palm fat, beta-glucans, melting behavior.*

2.1 Introdução

A pesquisa e o desenvolvimento de alimentos é uma tarefa que exige, além da habilidade e da experiência do formulador, a compreensão dos principais fenômenos que governam as interações entre os ingredientes, as quais condicionarão as características desejadas no produto final. Ao se formular sistemas multicomponentes como alimentos, é necessário ter em mente que tais interações são mais importantes que a composição individual de cada constituinte. Assim, um dos principais desafios enfrentados pelos cientistas de alimentos é o estabelecimento de relações entre a resposta macroscópica oferecida pelos sistemas e as propriedades, em escala microscópica, sinalizadas pelas matérias-primas utilizadas. Portanto, uma estrutura alimentícia criada a partir de uma formulação, implica em um compromisso que tem origem nas características desejadas no produto final e no perfil físico-químico dos materiais que estejam disponíveis para que tal objetivo seja alcançado.

A composição de sorvetes, que usualmente é expressa em porcentagem de seus constituintes, varia de acordo com as necessidades do mercado consumidor e das condições de processamento e, embora a qualidade do produto final dependa imensamente dos parâmetros de processo, os ingredientes também têm um papel relevante [ADAPA et al, 2000].

O desenvolvimento da estrutura é frequentemente atribuído à presença de macromoléculas na mistura inicialmente formulada: gordura láctea, proteínas e carboidratos complexos. A gordura láctea interage com outros ingredientes para criar a textura, corpo, cremosidade e sensação lubrificante [ADAPA, DINGELDEIN, SCHMIDT e HERALD, 2000]. Gorduras contribuem nas etapas de congelamento e aeração, através da formação de uma rede tridimensional parcialmente coalescida de glóbulos de gordura distribuídos ao redor das bolhas de ar e cristais de gelo e responde pela textura do produto extrusado, bem como pela resistência à fusão no produto congelado [BOLLIGER, GOFF e THARP, 2000].

O conteúdo de proteínas em formulações para sorvetes usualmente situa-se em torno de 4%, sendo que deste percentual, as caseínas perfazem cerca de 70-80% e as proteínas de soro estão na faixa entre 20-30%. Estes componentes desempenham três importantes papéis: 1) emulsificam a gordura e contribuem para a coalescência parcial dos glóbulos gordurosos e formação da estrutura; 2) adsorvem às bolhas de ar, levando a intensificação da aeração e da estabilidade da espuma; 3) contribuem para a viscosidade do sistema e afetam fenômenos de recristalização, além das propriedades de textura [VEGA e GOFF, 2005].

Adoçantes normalmente empregados nas formulações são sacarose e xaropes de glucose e frutose, que também aumentam a viscosidade da mistura devido à sua capacidade de retenção de água [ADAPA et al., 2000]. Quantidades excessivas de sacarose costumam levar a uma gomosidade indesejável, portanto recomenda-se que o teor deste açúcar seja limitado a no máximo 16% da formulação. A fim de se aumentar o conteúdo de sólidos das misturas, tendo como base a adição de açúcares, é costumeiro o emprego de "*blends*" contendo sacarose e glicose ou frutose, como substitutos parciais da sacarose [ARBUCKLE, 1996].

O batimento de uma emulsão leva à formação de uma espuma na qual se supõe que a solidificação da gordura participa da estabilização do sistema e da microestrutura formada em baixas temperaturas. A cristalização dos triacilgliceróis presentes nos diferentes tipos de gorduras afeta as propriedades físicas do produto, melhorando a qualidade da espuma. Assim, a caracterização do comportamento destas gorduras na espuma produzida é de grande interesse. Tanto emulsões quanto sistemas aerados são termodinamicamente instáveis, sendo a estabilidade de ambos afetada por seu comportamento reológico [KALNIN et al., 2002].

A produção de emulsões e espumas com atributos específicos de qualidade depende da seleção das melhores matérias-primas e condições de processamento. Devido à instabilidade termodinâmica, estas dispersões requerem a aplicação de emulsificantes (proteínas, lipídios polares, fosfolipídeos). Emulsificantes coexistem na camada interfacial e desempenham funções específicas durante as várias etapas do processamento e em relação à qualidade do produto final. Portanto, o uso destas substâncias depende do conhecimento de propriedades como atividade superficial,

quantidade adsorvida, estrutura, espessura do filme gerado, rugosidade superficial, mobilidade lateral, interações com moléculas adsorvidas, habilidade para mudar conformações espaciais, reologia interfacial [PATINO, SÁNCHEZ e NIÑO, 2008].

Hidrocolóides podem atuar tanto como estabilizantes ou emulsificantes. A estabilização envolve a inibição física de processos como sedimentação de partículas sólidas ou gotículas suspensas, difusão de bolhas de gás e o encontro entre partículas, gotas ou bolhas, em decorrência de movimento *browniano*, que podem acarretar em floculação e coalescência. Por outro lado, a emulsificação exige redução da tensão interfacial entre duas fases, com a formação de um equilíbrio de fases entre óleo, água e o emulsificante adsorvido na interface. Outras funções como modificação da cristalização de óleos e gorduras e interações com amido e proteínas podem facilitar a emulsificação em certos sistemas, mas a atividade superficial é geralmente reconhecida como requisito fundamental [STEPHEN e CHURMS, 1995].

Quitosana [poli β -(1 $\rightarrow$ 4)*N*-acetil-D-glucosamina], uma variante desacetilada da quitina, é um composto antimicrobiano natural. As aplicações da quitosana e de seus derivados são bastante amplas, estendendo-se desde a agricultura, medicina e controle ambiental até alimentos [DEVLIGHERE, VERMEULEN e DEBEVERE, 2004]. Como outros biopolímeros, a quitosana é uma macromolécula anfifílica na qual a proporção entre os resíduos acetilados e desacetilados é responsável pelas interações hidrofílicas e hidrofóbicas [AIPING et al., 2006]. O potencial como agente emulsificante, bem como sua atividade fisiológica, encontram-se relatados na literatura [SHAHIDI, ARACHCHI e JEON, 1999; RODRÍGUEZ, ALBERTENGO e AGULLÓ, 2002; BORDERÍAS, SÁNCHE-ALONSO e PÉREZ-MATEOS, 2005; LAPLANTE, TURGEON e PAQUIN 2005; SPEICIENE et al., 2007].

Nas duas últimas décadas a aceitação das β -glucanas como ingrediente funcional e bioativo tem aumentado a popularidade e consumo de cereais, bem como outros produtos enriquecidos com este ingrediente. A incorporação de β -glucanas em vários produtos - pães, muffins, molhos de saladas, bebidas, sopas, produtos cárneos, entre outros - mostra que atributos como desempenho durante o processamento de pães, retenção de água, estabilização de emulsões, habilidade

espessante, poder texturizante e aparência do produto final, parecem estar relacionados com a concentração, massa molar e estrutura do polissacarídeo [LAZARIDOU e BILIADERIS, 2007a].

O objetivo deste trabalho foi desenvolver misturas para sorvetes explorando a funcionalidade tecnológica de matérias-primas diferenciadas. Foi investigada a potencialidade de um hidrogel de quitosana quimicamente modificada para o preparo e estabilização de emulsões alimentícias. Foi utilizado xarope de frutose em substituição ao xarope de glicose e gordura de palma como alternativa à gordura vegetal hidrogenada. Também foi avaliado um extrato aquoso de aveia como substituto para a produção de sorvetes sem adição de leite.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Material

- Quitosana quimicamente modificada sob a forma de *N*-succinil quitosana em gel, na concentração de 5%, aplicada ao desenvolvimento das formulações, obtida nas dependências do Laboratório de Tecnologia Químico-Farmacêutica da FCF/USP.
- Extrato aquoso de aveia obtido por maceração, em água, de aveia em flocos finos (marca Quaker).
- Açúcar refinado (União)
- Leite em pó integral (Ninho)
- Chocolate em pó (Nestlé)
- Gordura vegetal hidrogenada (Glaze, Cargill)
- Gordura de palma (370 S, Agropalma)
- Xarope de glicose (Excell® 1040, 40 DE, Corn Products)
- Xarope de frutose (80,9 °Brix, Getec)
- Emulsificante/estabilizante (Cremodan®, SIM-B, Danisco)
- Mono-diglicerídeos (Grindsted®, Danisco)
- Clara de ovo em pó (Kayatonas, Cooperovos)
- Aroma de cacau (Duas Rodas)

2.2.2 Parte experimental

2.2.2.1 Obtenção do gel de quitosana succinilada

A preparação do gel de *N*-succinil quitosana, conforme descrito no fluxograma da Figura 1, foi modificada a partir do trabalho de Gargioni (2005). O material foi obtido no Laboratório de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da FCF/USP [SILVA JUNIOR et al., 2007]. A matéria-prima beneficiada durante a reação apresentava grau de desacetilação igual a 50% e massa molar na faixa de 600 – 700 kDa.

Figura 1 - Fluxograma de obtenção do hidrogel de *N*-succinil quitosana.

2.2.2.2 Obtenção do extrato de aveia

O extrato aquoso de aveia utilizado nas formulações foi preparado conforme esquematizado na Figura 2, de acordo com orientação fornecida pela pesquisadora Martha Z. Miranda, Embrapa Trigo.

Aveia em flocos finos e água em proporção 1 : 4 (m/m).

Figura 2 - Fluxograma de preparo do extrato de aveia.

2.2.2.3 Formulações

A partir de uma formulação de referência (formulação 1), foram feitas substituições nos ingredientes, resultando em 8 misturas distintas (Tabela 1).

Tabela 1 - Formulações para sorvetes de chocolate.

Ingredientes (%)	Formulações							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Sacarose	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Leite em pó integral	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	.x.	.x.
Extrato aquoso de aveia	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	20,0	20,0
Gordura vegetal hidrogenada	8,1	8,1	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.
Gordura de palma	.x.	.x.	8,1	8,1	8,1	8,1	10,2	10,2
Xarope de glicose	4,0	.x.	4,0	.x.	4,0	.x.	4,0	.x.
Xarope de frutose	.x.	4,0	.x.	4,0	.x.	4,0	.x.	4,0
Emulsificante/estabilizante	0,6	0,6	0,6	0,6	.x.	.x.	.x.	.x.
Mono-diglicerídeos	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	0,45	0,45
Gel de <i>N</i> -succinil quitosana	.x.	.x.	.x.	.x.	8,0	8,0	.x.	.x.
Clara de ovo em pó	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	4,5	4,5
Chocolate em pó	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Aroma de cacau	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	.x.	0,2	0,2
Água	57,3	57,3	57,3	57,3	49,9	49,9	44,85	44,85

Após alguns ajustes, concluiu-se que a melhor temperatura do banho refrigerante na qual o tambor de batimento da produtora de sorvetes ficava imerso, deveria ser de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além da temperatura na saída do equipamento, outro parâmetro usado como sinalizador da finalização do processamento foi a ascensão da massa produzida ao longo da lâmina raspadora, em decorrência do **Efeito Weissenberg**.

(1)

(2)

(3)

Figura 3 – A partir da esquerda: pesagem (1), pasteurização (2) e maturação refrigerada das misturas processadas (3).

O fluxograma da Figura 4 indica o processamento dos sorvetes correspondentes às formulações 1, 2, 3 e 4. Os produtos relativos às formulações 5 e 6 foram obtidos de acordo com o fluxograma indicado na Figura 5 e o processamento das formulações 7 e 8, seguiu o esquema indicado no fluxograma da Figura 6.

Considerando o enorme poder de modificar a viscosidade dos sistemas aos quais a quitosana é agregada, foram feitos testes preliminares a fim de estabelecer qual a melhor concentração deste ingrediente em nossas formulações. Para tanto, amostras das misturas para sorvetes foram preparadas em escala de bancada, seguindo as etapas já descritas anteriormente, exceto congelamento e aeração, nas quais o teor da biomolécula, tomado em relação à massa total da receita, variou de 0,1 a 0,5%. Avaliando visualmente e agitando as misturas com uma bagueta, concluiu-se que quando a concentração de quitosana dispersa na mistura estivesse na quantidade de 0,4% (m/m), teria sido alcançada a concentração suficiente para a realização dos experimentos.

Partindo-se de uma mistura 1 : 1 de água e do extrato aquoso, que foi aquecida até 82 °C (temperatura de processamento das misturas para sorvete) e observando-se de modo empírico o comportamento após o aquecimento, foram feitos os ajustes até se chegar à proporção de 20% do extrato de aveia como quantidade adequada à composição dos sorvetes (formulações 7 e 8).

2.2.3 Métodos

2.2.3.1 Análises físico-químicas

Foi feita a caracterização da composição centesimal em triplicatas de amostras da *N*-succinil quitosana, do extrato de aveia e das formulações dos sorvetes desenvolvidos. Os conteúdos de umidade, cinzas, proteínas e lipídios foram medidos conforme a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2005). O teor de carboidratos foi calculado por diferença. Para a quantificação das proteínas, os seguintes fatores de conversão da relação nitrogênio/proteína foram aplicados: 6,25 para as amostras de quitosana gel; 5,83 para o extrato e sorvetes à base de aveia e 6,38 para os sorvetes formulados à base de leite, de acordo com indicação da TBCAUSP (FCF/USP, 2008). Os reagentes e solventes (ambos em grau analítico), bem como os equipamentos utilizados para as avaliações estão listados no Quadro 1. O conteúdo energético dos produtos foi calculado adotando-se os seguintes valores de referência: carboidratos e proteínas = 16,7 kJ/g; lipídios = 37, 6

kJ/g. Para todas as amostras analisadas, mediu-se o pH por imersão direta do eletrodo no sistema.

Quadro 1 - Reagentes, solventes e equipamentos usados nas análises de composição centesimal.

Sulfato de sódio (Na_2SO_4)	<i>Synth[®]</i>
Sulfato de cobre II (CuSO_4)	<i>Synth[®]</i>
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	<i>F. Maia</i>
Ácido bórico (H_3BO_3)	<i>Synth[®]</i>
Hidróxido de sódio (NaOH)	<i>F. Maia</i>
Indicador misto (vermelho de metila + verde de bromocresol)	<i>Merck[®]</i>
Ácido clorídrico (HCl)	<i>Synth[®]</i>
Éter de petróleo (faixa de ebulição 30 - 70 °C)	<i>Synth[®]</i>
Estufa	<i>Fanem - Mod. SE 315</i>
Balança analítica	<i>Ohaus - Mod. Explorer</i>
Mufla	<i>Novus N 480</i>
Destilador de nitrogênio	<i>Tecnal TE - 036/1</i>
pHmetro	<i>Delta ohm - Mod HD8602</i>

2.2.3.2 Compostos redutores totais

Um volume equivalente a 300 mL do extrato de aveia foi liofilizado em um Liofilizador Edwards, modelo L-4KR e empregado para determinações de fenólicos totais e atividade antioxidante. O teor de redutores totais foi medido com base no método proposto por Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999). As determinações foram feitas no Laboratório de Lípidos do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da FCF/USP. Alíquotas de 0,5 mL e 1,0 mL do material dissolvido em meio etéreo, aquoso e hidroalcoólico foram pipetadas para tubos de ensaio. Na seqüência, e nesta ordem, os seguintes reagentes foram adicionados: 0,5 mL de metanol (*Synth[®]*); 7,0 mL de água destilada; 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu (*Merck[®]*). Aguardou-se durante 3 minutos e a seguir, juntou-se 1,0 mL de solução saturada de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Os tubos foram mantidos em repouso durante 1 hora e então foi lida a absorbância de cada amostra, em Espectrofotômetro Genesys 20, Thermo Spectronic ($\lambda = 725 \text{ nm}$). As concentrações de redutores totais foram calculadas utilizando-se a Equação (1):

$$C = A/k \quad (\text{Eq. 1})$$

onde C = concentração, expressa em ppm (ou $\mu\text{g}/\text{mL}$); A = absorbância e $k = 9,16$ (fator obtido a partir da curva de calibração. Para este trabalho o padrão usado foi ácido gálico).

2.2.3.3 Atividade antioxidante do extrato de aveia

A atividade antioxidante foi avaliada utilizando o sistema β -caroteno/ ácido linoléico sobre o extrato aquoso liofilizado, em meio hidroalcoólico, seguindo método proposto por Marco (1968) e modificado por Miller (1971). As leituras espectrofotométricas, a 470 nm , foram conduzidas em um Espectrofotômetro Genesys 20, Thermo Spectronic. O cálculo do percentual de inibição oxidativa foi feito como indicado em Jardini e Mancini-Filho (2007), usando a Equação (2):

$$\% \text{ inibição oxidativa} = \frac{(b - b') - (a - a')}{b - b'} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

onde a = absorbância ($t = 0$) da amostra

a' = absorbância ($t = 120\text{ min}$) da amostra

b = absorbância ($t = 0$) do branco químico

b' = absorbância ($t = 120\text{ min}$) do branco químico

A cinética do efeito antioxidante foi determinada através dos fatores F_1 e F_2 , correspondentes à inibição por mecanismos primário e secundário, respectivamente. Os cálculos dos valores de F_1 e F_2 foram feitos com base nas absorbâncias da amostra e do branco químico em intervalos de tempo distintos. Para F_1 , os tempos considerados foram 15 e 45 minutos e para F_2 utilizaram-se 75 e 105 minutos como tempos de referência. Os dados numéricos foram relacionados entre si através das Equações 3 e 4 [Jardini e Mancini-Filho, 2007]. É importante destacar que quanto menor o valor encontrado para o fator F_1 , maior a eficiência do antioxidante em atuar por mecanismos primários. Cabe acrescentar que o valor de F_2 deve, tradicionalmente, ser maior que o de F_1 sem entretanto ser maior que 1,0, pois do contrário ficará denotada ineficácia da amostra testada ao longo do tempo de oxidação [JARDINI, 2005].

$$F_1 = \frac{tg_{amostra}}{tg_{branco\ químico}} \text{ (Eq. 3) onde } tg = \frac{\text{absorbância}_{t=45\text{min}} - \text{absorbância}_{t=15}}{45 - 15}$$

$$F_2 = \frac{tg_{amostra}}{tg_{branco\ químico}} \text{ (Eq. 4) onde } tg = \frac{\text{absorbância}_{t=105\text{min}} - \text{absorbância}_{t=75}}{105 - 75}$$

2.2.3.4 Cálculo da curva de congelamento de sorvetes

As curvas de congelamento para as misturas provenientes das formulações 1 e 2 foram calculadas segundo Marshall, Goff e Hartel (2003), que modificaram o método original proposto por Leighton (1927)*.

Para calcular o ponto de congelamento de cada mistura, o primeiro passo foi determinar o Equivalente em Sacarose na mistura (SE), segundo Equação (5):

$$SE = (0,545 \cdot SNGL) + (0,765 \cdot SS) + S + (0,2 \cdot XG\ 10\ DE) + (0,6 \cdot XG\ 36\ DE) + (0,8 \cdot XG\ 42\ DE) + (1,2 \cdot XG\ 62\ DE) + (1,8 \cdot XF) + (1,9 \cdot F) \quad (\text{Eq. 5})$$

onde SNGL = sólidos não gordurosos de leite; SS = sólidos provenientes de soro de leite; S = conteúdo de sacarose; XG = xarope de glucose em cada uma das respectivas DE (dextrose equivalente) utilizada. O conteúdo é multiplicado por um fator que corresponde ao seu poder adoçante tomado em relação à sacarose; XF = xarope de frutose; F = frutose cristalina.

A concentração equivalente de sacarose (SE) em água (g/ 100g água) foi então determinada dividindo-se o Equivalente em Sacarose (SE) pelo conteúdo de água empregado, conforme Equação (6):

$$g\ \text{sacarose}/\ 100g\ \text{água} = SE \times 100/\ \% \text{ água na formulação} \quad (\text{Eq. 6})$$

Para obtermos a depressão do ponto de congelamento (DPC_{SE}) correspondente à concentração de sacarose calculada, foram usados os dados apontados no Quadro 2.

Quadro 2 – Depressão do ponto de congelamento (DPC) para soluções de sacarose a diferentes concentrações.

g sacarose/ 100 g água	DPC (°C)	g sacarose/ 100 g água	DPC (°C)	g sacarose/ 100 g água	DPC (°C)
3	0,18	63	4,10	123	9,19
6	0,35	66	4,33	126	9,45
9	0,53	69	4,54	129	9,71
12	0,72	72	4,77	132	9,96
15	0,90	75	5,00	135	10,22
18	1,10	78	5,26	138	10,47
21	1,29	81	5,53	141	10,72
24	1,47	84	5,77	144	10,97
27	1,67	87	5,99	147	11,19
30	1,86	90	6,23	150	11,41
33	2,03	93	6,50	153	11,63
36	2,21	96	6,80	156	11,88
39	2,40	99	7,04	159	12,14
42	2,60	102	7,32	162	12,40
45	2,78	105	7,56	165	12,67
48	2,99	108	7,80	168	12,88
51	3,20	111	8,04	171	13,08
54	3,42	114	8,33	174	13,28
57	3,53	117	8,62	177	13,48
60	3,85	120	8,92	180	13,68

Os sais minerais que tomam parte na composição dos Sólidos Não Gordurosos de Leite (SNGL) e/ou nos sólidos de soro de leite (SS), também têm efeito sobre a depressão da temperatura de congelamento (DPC_{Sais}). Esta contribuição foi calculada a partir da Equação (7):

$$DPC_{Sais} = (SNGL + SS) \times 2,37 / \% \text{ água na formulação} \quad (\text{Eq. 7})$$

A constante 2,37 é baseada na média da massa molecular e da concentração de sais contidos no leite.

Por fim, para obter a depressão total do ponto de congelamento (DPC_{Total}) das misturas, as contribuições relativas aos açúcares e aos sais foram somadas, através da Equação (8):

$$DPC_{Total} = DPC_{SE} + DPC_{Sais} \quad (\text{Eq. 8})$$

*Maiores detalhes acerca do cálculo da curva de congelamento, vide Anexo III.

2.2.3.5 Comportamento de fusão

As propriedades de fusão dos sorvetes foram determinadas de acordo com a metodologia proposta por Lee e White (1991). Amostras na temperatura de $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, pesando $100,0 \pm 1,0\text{ g}$ foram colocadas em um peneira adaptada a uma proveta (Figura 7). O conjunto foi mantido em uma câmara climática ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{UR} = 50\%$). O volume drenado foi medido a cada 5 minutos, durante 45 minutos e os dados coletados foram usados para construir as curvas de fusão de cada um dos sorvetes formulados.

Figura 7 – Montagem experimental para determinação das propriedades de fusão.

2.2.3.6 Medidas de overrun

Para medir a quantidade de ar incorporado nos sorvetes (*% overrun*) foi usada uma cápsula de alumínio. A cápsula foi totalmente preenchida com água. A seguir, verteu-se o líquido para uma proveta. O volume lido foi tomado como volume da cápsula. A cápsula foi pesada em balança semi-analítica. Volume e massa foram anotados.

A determinação do *overrun* foi feita como a seguir [SENAI, 2004]:

- pesou-se uma certa quantidade das misturas na cápsula padronizada e anotou-se o resultado. Descontou-se da massa total, a massa correspondente à cápsula, achando-se a massa das misturas. Os valores foram anotados;

- preencheu-se a cápsula com os sorvetes prontos, até que estes ocupassem totalmente o volume. O conjunto cápsula + sorvete foi pesado. Subtraiu-se a massa da cápsula e, deste modo, encontrou-se a massa dos sorvetes.

A porcentagem de ar incorporado foi calculada então, através da Equação (9):

$$\% \text{ overrun} = \frac{m_{\text{mistura}} - m_{\text{sorvete}}}{m_{\text{sorvete}}} \quad (\text{Eq. 9})$$

2.2.3.7 Análise estatística

As análises de variância e comparações entre médias pelo teste de Tuckey ($\alpha = 5\%$), foram realizadas com auxílio do Software Statistica, versão 6.0.

2.3 Resultados e discussão

Para marcar o término das etapas de aeração e congelamento na produtora, as misturas foram processadas até que a temperatura dos sorvetes alcançasse $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a massa obtida manifestasse **Efeito Weissenberg**. Segundo Marangoni (2005), este fenômeno se deve ao gradiente de tensão gerado sobre fluidos viscoelásticos, quando estes se encontram distribuídos radialmente ao longo de um eixo de rotação. As camadas de fluido que ficam mais distantes do eixo experimentam um torque mais acentuado, sendo fortemente deformadas. A fim de dissipar a diferença de tensão nos múltiplos pontos da amostra, o material é lançado para regiões de menor deformação (próximo ao eixo de rotação) e, como resultado, o fluido sobe ao longo da haste rotatória.

Enquanto na formulação 1 o batimento durou cerca de 8,30 min, nas emulsões estabilizadas com *N*-succinil quitosana o tempo médio foi de 11,0 e 12,20 min (formulações 5 e 6, respectivamente). Flores e Goff (1999) informam que não foram encontrados efeitos relacionados à presença de estabilizantes sobre a entalpia molar de fusão da água em soluções de sacarose ou sorvetes. Por outro lado, Miler-Livney e Hartel (1996), indicam que componentes não-cristalizáveis

(proteínas e polissacarídeos) afetam significativamente a cristalização do gelo durante a produção e armazenamento. A remoção de água durante o congelamento aumenta a concentração dos estabilizantes na fase não-congelada. Quando esta concentração atinge um valor crítico, os entrelaçamentos das cadeias formando uma rede que diminui a difusão das moléculas H₂O aumentam a viscosidade do sistema [ADAPA et al., 2000]. Segundo Oliveira et al., (2005), a viscosidade da mistura influencia o tratamento térmico durante o processamento, afetando transições de fase como a fusão dos lipídios e a cristalização da água. Portanto, é possível que a enorme habilidade da quitosana em imobilizar moléculas de água tenha sido responsável pelos efeitos observados sobre os tempos de processo.

Características físico-químicas de ingredientes e de sorvetes provenientes de cada formulação aparecem listadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades do gel de quitosana, do extrato de aveia e das misturas formuladas.

	Sólidos (g/100g)	Proteínas (g/100g)	Lipídios (g/100g)	Carboidratos (g/100g)	Cinzas (g/100g)	Conteúdo energético kJ/ 100 g	Conteúdo energético kcal/ 100 g
N-succinil quitosana	8,76 ± 0,04	.x.	.x.	8,67 ± 0,04	0,09 ± 0,01	144,78 ± 0,05	34,64 ± 0,05
Extrato de aveia	19,10 ± 0,67	2,52 ± 0,02	6,91 ± 0,08	9,53 ± 0,15	0,12 ± 0,01	460,97 ± 0,02	110,28 ± 0,02
Formulação 1	43,20 ± 0,01 ^c	4,31 ± 0,03 ^a	12,47 ± 0,02 ^e	25,43 ± 0,07 ^c	0,98 ± 0,02 ^b	965,67 ± 0,46 ^c	231,02 ± 0,46 ^c
Formulação 2	44,86 ± 0,07 ^{e, f}	4,28 ± 0,06 ^a	12,35 ± 0,01 ^b	27,23 ± 0,06 ^d	0,99 ± 0,01 ^b	990,82 ± 1,13 ^{d, e}	237,04 ± 1,13 ^{d, e}
Formulação 3	44,54 ± 0,05 ^e	4,16 ± 0,10 ^a	12,37 ± 0,01 ^{b, c}	26,89 ± 0,06 ^d	1,11 ± 0,01 ^c	984,01 ± 0,77 ^d	235,41 ± 0,77 ^d
Formulação 4	44,95 ± 0,34 ^{e, f}	4,31 ± 0,03 ^a	12,31 ± 0,01 ^a	27,21 ± 0,35 ^d	1,12 ± 0,01 ^c	989,43 ± 5,64 ^{d, e}	236,70 ± 5,64 ^{d, e}
Formulação 5	45,26 ± 0,00 ^f	5,08 ± 0,09 ^d	12,40 ± 0,01 ^{c, d}	26,68 ± 0,10 ^d	1,10 ± 0,01 ^c	996,69 ± 0,24 ^e	238,44 ± 0,24 ^e
Formulação 6	43,86 ± 0,04 ^d	5,01 ± 0,02 ^d	12,41 ± 0,01 ^d	25,35 ± 0,03 ^c	1,09 ± 0,01 ^c	973,67 ± 0,76 ^c	232,93 ± 0,76 ^c
Formulação 7	35,54 ± 0,03 ^a	4,56 ± 0,01 ^b	12,36 ± 0,01 ^b	18,23 ± 0,08 ^a	0,38 ± 0,01 ^a	834,32 ± 1,67 ^a	199,61 ± 1,67 ^a
Formulação 8	37,12 ± 0,38 ^b	4,77 ± 0,00 ^c	12,35 ± 0,02 ^b	19,61 ± 0,36 ^b	0,37 ± 0,07 ^a	871,91 ± 7,04 ^b	208,59 ± 7,04 ^b

n = 3; média ± desvio-padrão;

letras iguais na mesma coluna indicam amostras que não diferiram estatisticamente ($\alpha = 0,05$);

letras diferentes na mesma linha, dentro de uma mesma coluna, indicam amostras que diferiram estatisticamente ($\alpha = 0,05$).

O teor de sólidos (ou matéria-seca) na tabela acima foi calculado fazendo-se a diferença: 100% - teor de umidade determinado nas análises. Para o gel de quitosana a quantidade de sólidos foi superior ao valor esperado ($\approx 5\%$). Esta diferença, possivelmente estaria associada à presença de resíduos salinos decorrentes de reações de neutralização, durante o preparo do produto. Em relação à determinação de proteínas, o método Kjeldahl não possibilitou identificação. Igualmente, não foi detectada a presença de lipídios. Para este componente, resultado semelhante foi obtido por Moura et al., (2006), independentemente da fonte de origem das quitosanas por eles avaliadas.

Os resultados encontrados para o extrato de aveia mostraram um expressivo teor de lipídios. Ranhotra (1995) registrou que os principais ácidos graxos na aveia são ácido linoléico (18:2), ácido oléico (18:1) e ácido palmítico (16:0) que freqüentemente contribuem com mais de 95% da fração lipídica. O mesmo autor apontou também, que da quantidade total de proteínas encontradas na aveia, 70 – 80% correspondem à globulina, cuja solubilidade é acentuada em soluções salinas diluídas. As prolaminas e as glutelinas são solúveis, respectivamente, em solução hidroalcoólica e de ácidos ou bases diluídas. Somente as albuminas são solúveis em água, justificando o valor apontado na Tabela 2.

Pesquisando o efeito do teor de sólidos sobre o comportamento de sorvetes; Trgo, Koxholt e Kessler (1999) encontraram que a redução no conteúdo de matéria - seca resultou em aumento na temperatura de congelamento e alterou o comportamento do produto durante o endurecimento, devido a modificações na entalpia de solidificação. No mesmo trabalho, constataram que o aumento na quantidade de sólidos não teve influência sobre a recristalização do gelo.

Comparando-se os resultados que foram obtidos para as formulações 1, 2, 3, 4, 7 e 8 observou-se que a quantidade de matéria-seca foi maior naquelas onde o xarope de frutose estava presente. Uma causa provável para esta ocorrência teria sido a maior higroscopicidade da frutose que ao ligar-se a moléculas H_2O , deixou-as indisponíveis para a transição à fase gasosa e o resultado foi o aumento na massa do sistema. Em 5% de significância, houve diferença entre as amostras analisadas.

O balanceamento de formulações para alimentos processados deve levar em conta a composição de cada um de seus ingredientes. Leite em pó integral tem um teor de sólidos totais em torno de 97% (Anexo I). O extrato de aveia utilizado em substituição ao leite, apontou um percentual de cerca de 20% para estes componentes, o que poderia justificar a menor quantidade de sólidos nos sorvetes produzidos com a presença deste ingrediente, comparativamente às demais formulações.

As composições dos sorvetes foram dimensionadas para apresentarem 4% de proteínas. Valores próximos a este foram encontrados para as formulações 1, 2, 3 e 4. Por outro lado, as misturas 5, 6, 7 e 8 registraram um percentual protéico superior. O método utilizado nas análises mediu o nitrogênio total presente nas amostras. Considerando-se que a quitosana introduzida nas formulações possui átomos de nitrogênio em sua constituição, este poderia ter sido um dos fatores para as variações encontradas. Quanto aos produtos adicionados do extrato de aveia, é possível que os compostos nitrogenados comumente encontrados neste alimento tenham sido a causa para as alterações observadas. A comparação entre as formulações mostrou diferenças em 5% de significância.

O teor de proteínas no leite ($\approx 3,5\%$) é superior àquele medido para o extrato de aveia (Tabela 2). Assim, a fim de manter a quantidade de proteínas nas formulações desenvolvidas com este ingrediente ao redor de 4%, optou-se por suplementá-las com claras de ovos. De acordo com Alleoni e Antunes (2005), claras de ovos são constituídas por inúmeras proteínas globulares, destacando-se ovalbumina, conalbumina, ovomucóide, ovomucina e lisozima. Ovalbumina e conalbumina correspondem a quase 70% da fração protéica e estão diretamente relacionadas com as propriedades de gelatinização do albume. As proteínas, tanto da clara quanto da gema, têm a habilidade de coagular e atuarem como elemento de ligação entre outros ingredientes. Proteínas gelificam por meio de polimerização, resultando em uma rede tridimensional. Este processo converte um líquido viscoso em uma matriz viscoelástica.

Por questões econômicas, a gordura vegetal hidrogenada é freqüentemente empregada na elaboração de formulações para sorvetes, em substituição à gordura

láctea. Porém, a atual tendência quanto ao desenvolvimento de alimentos isentos de isômeros *trans* de ácidos graxos, tem levado à aplicação de outras fontes de gorduras, como por exemplo, a gordura de palma. As formulações foram ajustadas para apresentarem um teor de gordura igual a 12%. O conteúdo determinado foi superior a este em todos os produtos. Em 5% de significância, as amostras diferiram estatisticamente.

A ausência de lactose nas formulações 7 e 8 justificou a grande diferença no conteúdo de carboidratos para estas misturas, quando comparadas às demais. A inexistência deste açúcar também foi responsabilizada pelo menor conteúdo energético.

O pH associado a misturas para sorvetes, geralmente situa-se em torno de 6,3. Na prática, observa-se uma relação inversa entre o pH e o teor de Sólidos Não Gordurosos de Leite (SNGL) que compõem a formulação [ARBUCKLE, 1996]. Os valores mostrados na Tabela 3 foram superiores a este para as formulações 1, 2, 3, 4, 7, e 8. Possivelmente, a alcalinidade normalmente apresentada pelo chocolate pode ter sido a causa desta variação. Por outro lado, para as formulações 5 e 6 os valores de pH foram inferiores aos dos demais sistemas. No momento em que as misturas foram preparadas, o pH do gel de quitosana succinilada era 5,0 e esta provavelmente tenha sido a principal causa que contribuiu para o efeito observado. Para todas as formulações testadas, o pH foi ligeiramente maior nas misturas contendo frutose.

Tabela 3 - pH para as formulações desenvolvidas.

Formulação	pH
1	6,41 ^a
2	6,47 ^b
3	6,51 ^c
4	6,60 ^d
5	6,09 ^e
6	6,15 ^f
7	6,61 ^d
8	6,71 ^g

O controle sobre o pH em emulsões contendo proteínas é extremamente importante, já que de acordo com Segall e Goff (2002a), quando os valores se encontram em zonas compreendidas entre 4 - 6, pode ocorrer floculação seguida de *creaming*. Entretanto, ressaltam que alguma redução no pH pode ser benéfica na medida em que levando a proteína para regiões próximas ao seu ponto isoelétrico, a repulsão entre grupos de mesma carga elétrica é reduzida e, com isto, o aumento nas interações proteína-proteína favorece a formação de uma segunda camada que adsorve ao redor dos glóbulos de gordura, aumentando a estabilidade do sistema.

Os resultados das determinações de compostos redutores totais sobre o extrato liofilizado, solubilizado em diferentes meios, são apresentados na Tabela 4. As concentrações apontadas foram calculadas com base na Equação 1. Para o sistema hidroalcoólico, observou-se uma relação praticamente direta entre o volume de amostra analisada e a absorbância lida e, conseqüentemente, quase não ocorreu variação no teor dos compostos avaliados. A concentração média de redutores no solvente utilizado foi de $47,92 \pm 0,98 \mu\text{g/mL}$ e este foi o sistema eleito para o teste de inibição a processos de oxidação.

Tabela 4 - Concentração de compostos redutores no extrato de aveia.

Extrato	Absorbância (ηm)	Concentração	Absorbância (ηm)	Concentração
	$V_{\text{amostra analisada}} = 0,5 \text{ mL}$	($\mu\text{g/mL}$)	$V_{\text{amostra analisada}} = 1,0 \text{ mL}$	($\mu\text{g/mL}$)
Etéreo	195	42,58	602	65,72
Hidroalcoólico	224	48,91	430	46,94
Aquoso	123	26,85	213	23,25

n = 3, valores médios

Compostos antioxidantes são classificados em primários e secundários. Antioxidantes primários atuam através da interrupção da cadeia de eventos que se desenvolve em reações de oxidação, cedendo elétrons ou átomos de hidrogênio a um radical lipídico que tenha sido formado. Como conseqüência, o radical estabiliza e o processo é paralisado. Este é o mecanismo típico de atuação para compostos fenólicos. Por outro lado, se a ação protetora se dá por rota secundária, a espécie inibidora captura compostos que podem produzir radicais livres ou então, atacar ácidos graxos. Substâncias incluídas nesta categoria podem agir sobre cátions

monovalentes (têm ação quelante); atuar como barreira ao contato lipídio/O_{2(g)} (fosfolipídios); regenerar parcialmente antioxidantes primários; decompor peróxidos e produtos não-radicalares; seqüestrar o oxigênio singlete (forma energizada de oxigênio) ou ainda, absorver radiação na região do UV [JARDINI, 2005].

A variação da absorbância em função do tempo para a determinação do percentual de inibição oxidativa do extrato de aveia é mostrada na Tabela 5. Os cálculos, com base na Equação 2, permitiram estimar o valor de 73,6% de inibição.

Tabela 5 - Absorbância (ηm) ao longo do tempo.

Tempo (min)	Absorbância (amostra)	Absorbância (branco)
0	537,67 $\pm$ 3,10	627,33 $\pm$ 9,03
15	520,67 $\pm$ 15,92	478,33 $\pm$ 13,52
30	504,67 $\pm$ 18,20	378,33 $\pm$ 14,34
45	492,67 $\pm$ 15,63	318,33 $\pm$ 13,20
60	487,67 $\pm$ 10,78	288,00 $\pm$ 10,42
75	475,33 $\pm$ 14,08	273,67 $\pm$ 8,50
90	461,33 $\pm$ 17,63	264,67 $\pm$ 6,60
105	450,00 $\pm$ 18,01	260,33 $\pm$ 5,73
120	440,00 $\pm$ 18,99	256,33 $\pm$ 5,73

n = 3; média $\pm$ desvio-padrão

A partir das Equações 3 e 4 e, ainda com base nos resultados da Tabela 5, os valores calculados para os fatores F_1 e F_2 foram respectivamente 0,02 e 0,45. Deste modo, concluiu-se que o material testado inibiria processos oxidativos atuando por mecanismo primário.

Em estudo comparativo feito entre biscoitos formulados com extratos hidroalcoólicos obtidos a partir frutas e vegetais (*Moringa oleifera*, *Emblica officinalis* e *Vitis vinifera*) com produtos contendo BHA (anisol hidroxibutilado, um antioxidante sintético), Reddy, Urooj e Kumar (2005), concluíram que após um período de estocagem, o percentual de inibição oxidativa nos biscoitos produzidos com o extrato de *Moringa oleifera* foi superior ao daqueles fabricados por adição de BHA. Peterson (2001) reuniu uma grande quantidade de informações acerca das propriedades dos inúmeros compostos bioativos contidos em aveias. Assim, com bases nos resultados que foram obtidos, concluiu-se que tanto a saúde dos

consumidores quanto a vida-de-prateleira de formulações alimentícias às quais o extrato testado fosse incorporado, receberiam seus benefícios.

O método original para a determinação do ponto de congelamento de sorvetes foi proposto por Leighton (1927), que se baseou em estudos do efeito crioscópico sofrido por soluções de sacarose, a diferentes concentrações, conforme previsto pela *Lei de Raoult*. A Figura 8 mostra o abaixamento da temperatura de congelamento (°C) em função do teor de água congelada (%) durante o processamento das formulações 1 e 2. Como esperado, no sistema contendo xarope de frutose, o efeito foi mais acentuado.

Figura 8 – Curvas de congelamento para as formulações 1 e 2.

A temperatura inicial da transição líquido – sólido e a curva de congelamento de sorvetes e produtos correlatos dependem da concentração de solutos de baixa massa molecular como açúcares, incluindo a lactose, e sais minerais encontrados nos ingredientes lácteos [LIVNEY, GOFF e VERESPEJ, 2003]. Gorduras, proteínas, carboidratos de alta massa molecular tais como fragmentos de amido encontrados no xarope de glicose, bem como estabilizantes e emulsificantes, não têm efeito para a depressão do ponto de congelamento de sorvetes ou outras sobremesas lácteas porque a gordura é imiscível com a fase aquosa e proteínas e polissacarídeos são moléculas de grande tamanho [MARSHALL, GOFF e HARTEL, 2003]. As curvas de congelamento são muito úteis para os processadores, na medida em que ajudam a prever a quantidade de água congelada em função da temperatura, temperaturas

nas quais níveis ótimos de firmeza podem ser alcançados, bem como as quantidades de material fundido e recristalizado dentro das faixas de oscilação de temperatura, sendo freqüentemente utilizadas como indicadores de estabilidade e do *shelf-life* [LIVNEY, GOFF e VERESPEJ, 2003].

Para a produção de sorvetes, é importante notar que o menor ponto de congelamento da mistura, resulta em menor temperatura do produto na saída da produtora e uma cristalização mais rápida na etapa subsequente. Na prática, isto corresponde a estabelecer que sorvetes com menores pontos de congelamento contêm cristais de gelo de menor tamanho [TRGO, KOXHOLT e KESSLER, 1999] e, conseqüentemente, com textura mais macia.

A Figura 9 indica o efeito da composição sobre as propriedades de fusão para sorvetes produzidos a partir de cada uma das misturas desenvolvidas. Em todos os casos observou-se uma inclinação mais acentuada para as curvas correspondentes aos produtos contendo xarope de frutose, indicando maior velocidade de drenagem do fundido. Comparativamente, a menor velocidade de derretimento associada às formulações contendo xarope de glicose, provavelmente se deu em razão do maior comprimento de cadeia e massa molar média das moléculas contidas neste açúcar, que levou a um maior grau de entrecruzamentos entre macromoléculas, com aumento da viscosidade.

Figura 9 – Volume de sorvete fundido ao longo do tempo de análise.

Estudando a velocidade de fusão e a dureza de sorvetes em função de suas composições, Muse e Hartel (2004) encontraram importantes relações entre a natureza do açúcar aplicado às formulações e as características físicas dos sistemas analisados. Os autores concluíram, por exemplo, que produtos elaborados com xarope de glicose de baixa conversão (20 DE), fundiram mais rapidamente que aqueles preparados com xarope de frutose e Hagiwara e Hartel (1996) observaram que enquanto sorvetes produzidos com xaropes de glicose 20 DE e 42 DE apresentaram baixas taxas de recristalização, naqueles contendo xarope de frutose este fenômeno foi bastante intenso.

O coeficiente angular da reta, na porção linear de cada curva, foi tomado como a velocidade de fusão das amostras. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6. A formulação 4 correspondeu aos sorvetes com maior velocidade de derretimento, sugerindo que o efeito combinado do sistema gordura de palma/xarope de frutose levou ao menor grau de coesão entre os componentes da estrutura.

Tabela 6 – Velocidade de fusão para os produtos de todas as formulações.

Formulação	Velocidade de fusão (mL/min)
1	2,27
2	3,53
3	2,77
4	4,00
5	3,10
6	3,80
7	2,83
8	3,23

Alimentos aerados são complexos sistemas multifásicos onde as interfaces ar/matriz necessitam ser estabilizadas contra processos deteriorantes como difusão ou *Ostwald ripening*. Espumas alimentícias são beneficiadas por seu grande potencial de mercado e vêm sendo consumidas diariamente devido à tendência cada vez maior dos consumidores em observar texturas mais lisas e refinadas, assim como produtos light. Sorvetes, tipicamente contêm cerca de 50% de ar (v/v), que são retidos pela cristalização da fase contínua, uma rede de cristais de gelo,

bem como pelos efeitos da estabilização interfacial entre os glóbulos de gordura, proteínas e emulsificantes [CHÁVEZ-MONTES, CHOPLIN e SHAER, 2007].

Em geral, sorvetes são comercializados em unidades de volume. Portanto, a aeração é um recurso que diminui o custo destes alimentos. Para os produtos elaborados neste trabalho, os valores de *overrun* oscilaram entre 30 e 40%, conforme calculado a partir da Equação 9. Os resultados estão indicados na Figura 10 e foram menores que aqueles observados em produtos industrializados.

Figura 10 – Aumento de volume nos sorvetes pela incorporação de ar (*overrun*).

Além dos fatores intrinsecamente associados às formulações que foram estudadas, como por exemplo, a presença de sólidos de cacau, que levam a produtos com menor aeração [MORETTI, 1979], deve-se considerar que em linhas industriais o sistema de fabricação é contínuo e conta com bombas de injeção de quantidades pré-estabelecidas de ar ou nitrogênio gasoso, de modo que se pode facilmente expandir o alimento [CAMPBELL e MOUGEOT, 1999]. A fim de assegurar o cumprimento da legislação vigente, o conteúdo de ar deve ser mantido ao redor de 100%, garantindo que a densidade final não caia para níveis inferiores a 475 g/L.

Durante o congelamento de sorvetes, o desenvolvimento das células de ar é influenciado por fatores relacionados à formulação (gordura, emulsificantes e estabilizantes) e também por condições de processamento (tempo e temperatura de congelamento) [CHANG e HARTEL, 2002c]. Para um mesmo estabilizante, sorvetes

produzidos com xarope de frutose, em geral, apresentaram maior nível de incorporação de ar provavelmente devido ao menor impacto deste açúcar sobre a viscosidade das misturas. As associações entre moléculas de frutose e beta glucanas na formulação 8 parecem ter induzido a um enfraquecimento da estrutura, facilitando a expansão. O efeito inverso observado para a formulação 6 sugeriu que interações mais intensas ocorreram entre o xarope de frutose e a quitosana, criando uma barreira física de maior resistência mecânica (gel com maior elasticidade). Esta característica não é indesejável, pois o retardo em processos de difusão das bolhas de ar acarretaria em aumento no *shelf life* da emulsão.

Embora ensaios instrumentais não tenham sido realizados, visualmente notou-se que sorvetes adicionados de xarope de frutose apresentaram coloração mais intensa. Uma possível explicação para este comportamento é que para uma mesma massa de açúcar, o número de mols de moléculas de frutose é maior que o número de mols de moléculas de glicose e, segundo Dickinson e Merino (2002), do ponto de vista físico, a maior concentração de açúcar diminui o índice de refração (diminui a opacidade) na interface óleo-água, melhorando as características de cor do sistema.

Considerou-se que a formulação 5, combinando quitosana com xarope de glicose, apresentou o melhor conjunto de propriedades. Além do maior conteúdo nutricional, outro diferencial seria a capacidade que a quitosana e seus derivados têm para formar complexos com a gordura, implicando na redução da absorção deste componente pelo organismo. Sua velocidade de fusão correspondeu à média entre os valores máximo e mínimo das velocidades de derretimento das demais formulações. Este comportamento sugeriu que o biopolímero condicionou o melhor arranjo estrutural, refletindo sobre as características termomecânicas do sistema. Shahidi, Arachchi e Jeon (1999) relataram potenciais benefícios da quitosana como fibra alimentar, apontando também seu efeito positivo sobre o crescimento de bifidobactérias as quais, além de inibirem o crescimento de outros microrganismos no intestino, geram a enzima lactase. Este resultado seria relevante para portadores de deficiência no metabolismo da lactose.

O impacto produzido pela quitosana sobre o tempo de congelamento das misturas às quais foi adicionada denotou sua atividade como crioprotetor, abrindo perspectivas de exploração deste polissacarídeo na modulação de fenômenos de recristalização, com aplicação em inúmeros processos de interesse industrial.

2.4 Conclusão

Neste estudo, a multifuncionalidade da quitosana foi confirmada. Sorvetes com qualidade superior à de produtos tradicionais foram produzidos pela aplicação deste ingrediente.

Além dos efeitos esperados sobre o comportamento de fusão e conteúdo de sólidos, os açúcares também tiveram impacto sobre a incorporação de ar nos sorvetes. Aumentos no conteúdo de ar aumentam a resistência à fusão. Entretanto, apesar do baixo *overrun*, sorvetes adoçados com xarope de glicose fundiram mais lentamente. Assim, o ar adicionado aos produtos não possibilitou conclusões mais precisas sobre a influência deste parâmetro no comportamento físico dos produtos desenvolvidos para este estudo.

A gordura de palma substituiu satisfatoriamente a gordura vegetal hidrogenada, eliminando das formulações os isômeros *trans* de ácidos graxos e mudou o tempo de fusão nos sorvetes aos quais foi aplicada.

O extrato de aveia foi uma boa opção como substituto ao leite em formulações para sorvetes. Além de alternativa à população de intolerantes à lactose, aqueles que buscam redução no conteúdo calórico também constituem potencial de mercado.

Capítulo 3

Propiedades Viscoelásticas de Misturas Para Sorvetes

Resumo

Emulsões alimentícias são sistemas constantemente pesquisados através de métodos reológicos. Misturas para sorvete são formuladas com açúcares, gorduras, fontes de proteínas, além de emulsificantes e estabilizantes. Proteínas e polissacarídeos são os dois principais biopolímeros funcionais aplicados em emulsões alimentícias. Assim, é correto dizer que as propriedades reológicas de dispersões proteína-polissacarídeos dependem das características de seus constituintes e, principalmente, das forças de interação entre eles. Neste trabalho foram investigadas as modificações sobre o comportamento reológico de misturas para sorvetes em consequência da aplicação de diferentes gorduras, carboidratos e polissacarídeos. Foram conduzidos testes oscilatórios sobre matérias-primas e também em oito misturas formuladas. Nos ensaios de varredura de tensão, o módulo elástico (G') sempre foi superior ao módulo viscoso (G''), tanto para os ingredientes quanto para todos os produtos manufaturados, sendo que no sistema obtido pela combinação de quitosana succinilada e frutose, o patamar de elasticidade alcançou o valor mais elevado. O gel de menor força, caracterizado através das varreduras de frequência, foi resultante da combinação entre o extrato de aveia e a frutose. As imagens videomicroscópicas demonstraram o efeito do tipo de gordura bem como do emulsificante sobre o tamanho dos glóbulos de gordura distribuídos nas emulsões.

Palavras-chave: *misturas para sorvetes, quitosana succinilada, gordura de palma, módulo elástico, atividade fisiológica.*

Abstract

Food emulsions are systems very investigated by rheological methods. Ice cream mixes are formulated with sugars, fats, protein sources, besides emulsifier and stabilizer agents. Proteins and polysaccharides are the major functional biopolymers used in food emulsion formulations. Thus, is correct suppose that the rheological properties of protein-polysaccharides dispersions depend on the characteristics of their components, as well as the interactions force among its particles. In this work were investigated the changes on rheological behavior of ice cream mix as a consequence of the different fats application, carbohydrates and polysaccharides in

the formulations. Oscillatory tests were performed in raw materials and also on eight ice cream mixes formulated. In stress sweep, the elastic modulus (G') always was higher than viscous modulus (G''), both ingredients or manufactured products and in the system obtained by combination of N-succinyl chitosan/fructose, the elasticity plateau achieved the most high value. The weakest gel, characterized in frequency sweep, resulted of system fructose/oat extract. The video microscopic images allowed the observation of fat type effect as well as the emulsifier on size of fat globules dispersed into the emulsion.

Key-words: *ice cream mixes, succinyl chitosan, palm fat, elastic modulus, physiological activity.*

3.1 Introdução

Emulsões alimentícias pertencem à categoria dos materiais fluídos ou semi-sólidos e têm sido exaustivamente pesquisadas por métodos reológicos. As características reológicas de emulsões óleo-em-água podem ser resumidas do seguinte modo: 1) exibem um valor de tensão-limite, isto é, necessitam de uma quantidade definida de energia para iniciarem o fluxo; 2) em geral, reagem como sistemas viscoelásticos, ou seja, suas propriedades são tempo-dependentes. Um material viscoelástico pode se comportar de modo linear ou não-linear. Sistemas lineares têm propriedades que dependem apenas do tempo e não da magnitude da tensão que lhes seja aplicada. Assim, sempre haverá uma relação linear entre a tensão imposta e a conseqüente deformação observada [PAOLETI et al., 1995].

Gorduras de origem vegetal são comumente empregadas na fabricação de sorvetes, sendo mais recomendadas aquelas que apresentam ponto de fusão compreendido entre 28 e 35°C [TIMM, 1989]. A susceptibilidade de uma emulsão a sofrer coalescência parcial é fortemente dependente da composição dos lipídios e seu conteúdo de gordura sólida, tipo de emulsificante, tamanho das partículas, temperatura, cisalhamento e vários outros fatores [THANASUKARN, PONGSAWATMANIT e MACCLEMENTS, 2004].

Proteínas e polissacarídeos são os dois principais biopolímeros funcionais usados como ingredientes em emulsões alimentícias. Juntos, eles têm a habilidade de criar e controlar textura e estrutura, além de provocar a estabilização de emulsões lácteas. Polissacarídeos são predominantemente hidrofóbicos e, em condições normais, não são tensoativos. Então, são usualmente adicionados à fase aquosa das emulsões como agentes espessantes que modificam o comportamento reológico desta fase e retardam os mecanismos que levam a instabilidades [MOSCHAKIS, MURRAY e DICKINSON, 2005] evitando que as partículas emulsionadas sofram efeitos deletérios, decorrentes de separação gravitacional [SPEICIENE et al., 2007]. Então, é correto dizer que as propriedades reológicas de dispersões proteína-polissacarídeos dependem das características de seus

constituintes e, principalmente, das forças de interação entre eles que, por sua vez, dependem da temperatura, pH, força iônica e tratamentos prévios aos quais os sistemas tenham sido submetidos [SOSA-HERRERA, BERLI e MARTINEZ-PADILHA, 2007].

Figura 1 - Criação e estabilização de emulsões óleo-em-água, através de complexos proteínas/polissacarídeos.

Vários pesquisadores têm desenvolvido métodos para melhorar as propriedades da quitosana por via química ou enzimática [KANATT, SHANDER e SHARMA, 2007], pois através de modificações sobre os grupos OH e/ou NH₂, sua performance em meio aquoso pode ser alterada [AIPING et al., 2006]. A fim de encontrar mais aplicações nas indústrias farmacêutica, médica e alimentícia, muitos derivados solúveis vêm sendo preparados, tais como *N*-(2-carboximetil)-quitosana, *O*-carboximetil quitosana, *O*-succinil quitosana [SUI et al., 2007].

A *N*-succinil quitosana é um derivado quimicamente modificado obtido a partir da quitosana. O anidrido succínico ligado ao amino grupo livre presente ao longo das cadeias confere à molécula propriedades físico-químicas diferentes daquelas exibidas antes da modificação [MELLO et al., 2006]. O FDA estabelece um limite máximo de 4% de anidrido succínico em alimentos [EDUARDO, 2005]. A quitosana foi aprovada como componente de formulações alimentícias em 1983, no Japão e a *N*-succinil quitosana está registrada no *Chemical Abstracts Service* (CAS), sob o número 78809-92-04, pela *American Chemical Society*.

A incorporação de β -glucanas derivadas de cereais em alimentos, é um conceito baseado na demanda de mercado e na efetividade que este ingrediente tem em modificar as propriedades físicas dos alimentos já que interações entre moléculas deste composto e outros constituintes tais como, proteínas e açúcares,

podem alterar a funcionalidade nutricional e tecnológica no produto final [LAZARIDOU, VAIKOUSI e BILIADERIS, 2008a].

Um grande desafio em Ciência de Alimentos é relacionar propriedades macroscópicas de sistemas alimentícios às propriedades físicas de seus ingredientes. Este desafio aplica-se às etapas de processamento, armazenamento e consumo. Uma das propriedades físicas mais relevantes para alimentos é a resposta mecânica dada por uma deformação seguida de fluxo, ou a resposta reológica dada pelo sistema. Quando métodos ópticos são acoplados às determinações reométricas tem-se o que chamamos de caracterização óptico-reológica. Quando as medidas são efetuadas na região interfacial, caracterizamos o que se chama de Reologia-2D e se as medições forem tomadas sobre as amostras como um todo, aí teremos a chamada Reologia-3D [VAN DER LINDEN, SAGIS e VENEMA, 2003].

O objetivo deste trabalho foi investigar as modificações produzidas sobre o comportamento reológico de misturas para sorvetes em decorrência de variações na formulação. Foram avaliados os impactos provocados pela utilização de diferentes gorduras, diferentes açúcares e diferentes polissacarídeos.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Material

Quitosana succinilada, em gel, processada de acordo com o fluxograma da Figura 1, Capítulo 2.

Dispersão aquosa de aveia, obtida por maceração de flocos finos de aveia, conforme fluxograma da Figura 2, Capítulo 2.

Misturas para sorvetes (formulações 1 a 8) descritas na Tabela 1 e processadas até a etapa de maturação a 4 °C, conforme os fluxogramas das Figuras 4, 5 e 6 do Capítulo 2.

3.2.2 Métodos

3.2.2.1 Análises reológicas

3.2.2.2.1 Avaliação do gel de quitosana

As características reológicas das amostras foram medidas através de testes oscilatórios. Os ensaios foram feitos em um Reômetro MARS, Haake, existente no Laboratório de Física Industrial II, do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica da FCF/USP. As análises foram feitas na temperatura de 4 °C, controlada por uma placa Peltier. Usou-se sensor de placas paralelas (C35/1 Ti polido), com *gap* de 0,024 mm. Foram realizadas, no mínimo em triplicata, varreduras de amplitude de tensão - $0,1 < \tau < 1000 \text{ Pa}$, com frequência constante de 1 Hz e varreduras de frequência - $0,1 < f < 100 \text{ Hz}$, com tensão constante de 1 Pa. As deformações microestruturais foram acompanhadas através de um sistema de microscopia óptica acoplado ao equipamento (Módulo Rheoscope) e as imagens capturadas através de uma câmera CCD foram armazenadas. A quantidade de amostra colocada sobre a placa fixa do equipamento, era suficiente para cobrir uma área de aproximadamente 2 cm².

Figura 2 - Reômetro MARS, Haake, com módulo Rheoscope.

3.2.2.2.2 Análise do extrato de aveia e das misturas formuladas

Foram utilizados o mesmo equipamento e sensor, com a mesma abertura de placas. Os ensaios de varredura de amplitude de tensão foram feitos dentro da faixa

compreendida entre 0,1 - 100 Pa, frequência constante de 1 Hz. A varredura de frequência foi feita entre 0,1 - 100 Hz, em tensão constante de 1 Pa. As medidas, com aquisição de imagens, também foram feitas a 4°C. A mesma quantidade de amostra foi utilizada.

3.3 Resultados e discussão

O comportamento reológico de materiais avaliados em testes oscilatórios é caracterizado através dos módulos elástico (G') e viscoso (G''). Enquanto o primeiro indica a capacidade que o sistema tem para recuperar suas características originais após sofrer uma deformação, o segundo quantifica a energia dissipada quando o material está sob a ação de uma força externa. É possível ainda relacionar estas duas quantidades através da razão G''/G' , chamada fator de perda, tangente do ângulo de perda ou $\tan \delta$ [GUNASEKARAN e AK, 2003].

Em ensaios de varredura de tensão, os módulos são medidos como uma função do aumento da tensão (ou deformação), em frequência constante, com o objetivo de determinar o limite máximo dentro do qual as propriedades viscoelásticas de um material permanecem independentes da força aplicada [SCHRAMM, 2006]. Esta zona crítica de tensão denomina-se região de viscoelasticidade linear (RVL).

Varreduras de frequência, também denominadas espectroscopia mecânica, provavelmente sejam os ensaios reológicos mais versáteis para caracterizar o comportamento viscoelástico de materiais. Neste tipo de teste, uma tensão senoidal (de amplitude fixa) é imposta ao material e os módulos dinâmicos são determinados ao longo de uma faixa de frequências. As curvas típicas obtidas são chamadas de espectro mecânico do material. A amplitude de tensão deve ser cuidadosamente selecionada e sob todas as circunstâncias, deve ser menor que aquela encontrada dentro da região de viscoelasticidade linear [GUNASEKARAN e AK, 2003]. Estudos sobre a variação dos valores de G' e G'' com a frequência, têm sido feitos na tentativa de estabelecer a "assinatura reológica" dos materiais testados [SAGALOWICZ, 2006].

As Figuras 3 e 4 mostram as varreduras de tensão e de frequência para o gel de *N*-succinil quitosana.

Figura 3 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para o gel de *N*-succinil quitosana.

Figura 4 - Módulos elástico e viscoso x frequência para o gel de *N*-succinil quitosana.

Dentro da faixa de tensão varrida (Figura 3), o produto exibiu grande estabilidade, com predominância de resposta elástica ($G' > G''$) até próximo de 300 Pa. Embora uma estrutura estável seja bastante desejável, a elasticidade de um material pode dificultar algumas etapas do processamento, como operações de dosagem. Com a saída da região de viscoelasticidade linear o módulo viscoso sobressaiu, indicando a ocorrência de modificação estrutural. Segundo Liew (2001), as observações feitas em tensões situadas acima da zona crítica (RVL) fornecem informações a respeito da natureza das atrações intermoleculares.

O comportamento do gel não sofreu alterações estruturais mesmo em altas frequências de oscilação, conforme é mostrado na Figura 4. Como esperado, o módulo elástico sempre foi superior ao viscoso. Martínez-Ruvacalba, Chornet e Rodrigue (2007) relatam que para hidrogéis, as características viscoelásticas bem como as propriedades mecânicas variam em função do grau de entrecruzamentos no gel formado e apontam que o conteúdo de água presente na rede polimérica pode ser correlacionado com a relaxação da rede estruturada.

A Figura 5 mostra a variação dos módulos elástico e viscoso em função da tensão para o extrato de aveia. Até cerca de 30 Pa o módulo elástico (G') foi

predominante, indicando que não houve comprometimento da estrutura das amostras. De acordo com Dongowski (2005), as moléculas de β -glucanas são fortemente envolvidas em uma matriz viscosa onde permanentemente atuam interações eletrostáticas e de natureza hidrofílica, que deste modo, poderiam ter sido responsáveis pelo comportamento observado.

A variação dos módulos de armazenamento e de perda com a frequência, para o extrato de aveia, é mostrada na Figura 6. O módulo elástico aumentou com o tempo, indicando que a dispersão gradativamente adotou propriedades de gel dentro da faixa de frequência considerada. Estes comportamentos estão de acordo com Lazaridou e Biliaderis (2007a). Em valores próximos a 10 Hz, as curvas correspondentes a G' e G'' se interceptaram. O tempo no qual se deu este cruzamento é frequentemente associado com o tempo necessário ao desenvolvimento de fenômenos de gelificação e a máxima inclinação da curva G' é utilizada como estimativa da velocidade do processo.

Figura 5 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para o extrato de aveia.

Figura 6 - Módulos elástico e viscoso x frequência para o extrato de aveia.

O comportamento elástico e viscoso com a tensão, para amostras das formulações 1 a 4, aparece na Figura 7. O módulo viscoso foi inferior ao elástico nos quatro sistemas avaliados. A formulação 1 demonstrou elasticidade bastante distinta das demais, com patamar prolongando-se até próximo de 20 Pa. Possivelmente, a presença de gordura vegetal hidrogenada, combinada às longas cadeias de glicose,

é que tenham provocado este comportamento. As curvas obtidas para as formulações 2, 3, 4 sugeriram identidade estrutural, já que mostraram perfis semelhantes. Nestes sistemas, a inversão dos módulos reológicos se deu em cerca de 2 Pa. A grande diferença no comportamento observado entre as misturas provenientes das formulações 1 e 2 foi associada principalmente à substituição do xarope de glicose pelo xarope de frutose na emulsão.

Figura 7 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para amostras das formulações 1 a 4.

A menor elasticidade verificada em amostras das formulações 3 e 4, provavelmente foi causada pelo uso da gordura de palma. De acordo com Liew e colaboradores (2001), em emulsões, quando as observações são feitas dentro da zona de viscoelasticidade linear, o menor valor associado ao módulo elástico indica que há maiores quantidades de gordura líquida ao redor dos glóbulos de gordura atuando como um fluido viscoso quando a tensão é aplicada. Os autores afirmam também que há evidências de que cristais de gordura poderiam influenciar a forma dos glóbulos de gordura em uma emulsão apontando que o comportamento desses glóbulos em um sistema emulsionado estabilizado por proteínas é determinado pelas propriedades dos constituintes do seu filme interfacial.

O comportamento de cristalização dos triacilgliceróis pode ser responsabilizado pela forma dos glóbulos de gordura e espessura da membrana interfacial que, deste modo, influenciam a coalescência e a estabilidade das

emulsões. A Figura 8 mostra deformações sobre gotículas de gordura emulsionadas, quando estas são submetidas a diferentes condições de tensão.

Figura 8 - De cima para baixo, são mostradas características microscópicas, respectivamente para as formulações 1, 2, 3 e 4 (aumento = 20X) com a tensão. Formulação F_1 = A, E, I; formulação F_2 = B, F, J; formulação F_3 = C, G, L; formulação F_4 = D, H, M.

Fatores relacionados à formulação como os emulsificantes, têm mostrado influência sobre a desestabilização da gordura [CHANG e HARTEL, 2002]. Muse e Hartel (2004) afirmam ainda que há importantes relações entre o tipo de açúcar e o

comportamento físico de sorvetes, como altos índices de gordura desestabilizada em formulações à base de xarope de milho 20 DE. Este comportamento foi atribuído à alta viscosidade da mistura provocada pela presença deste açúcar, que levou ao aumento nas forças de cisalhamento e, conseqüentemente, aumentou a desestabilização da gordura. Então, para uma mesma combinação de açúcares, a maior estabilidade estrutural verificada para a formulação 1 quando comparada à formulação 3 (Figura 7) sugeriu que a gordura de palma foi menos sensível ao processo de desestabilização que a gordura vegetal hidrogenada.

A Figura 9 mostra as mudanças em G' e G'' em função da tensão para as formulações 5 e 6.

Figura 9 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para amostras das formulações 5 e 6.

É bem estabelecido que a presença de açúcares seja capaz de provocar modificações na força de géis de polissacarídeo, como ocorre, por exemplo, com a pectina. De acordo com Kasapis e Al-Marhoobi (2004), a presença de sacarose, frutose ou glicose em concentrações acima de 40% cria estruturas mecânica e termicamente mais estáveis, com grande importância industrial, em sistemas contendo kappa-carragenas, agarose ou goma gelana. De acordo com os autores, parece que as associações através de pontes de hidrogênio entre o polissacarídeo e o açúcar é que respondem por esta característica. Esta conclusão foi obtida a partir da comparação com dados medidos para sistemas nos quais a aplicação de espécies que causavam a ruptura destas pontes, levou a redes menos estruturadas. Aumentando-se a concentração de açúcares acima de 65%, o módulo elástico

alcançou valores típicos de sistemas elastoméricos ($\approx 10^5 \text{ Pa}$). Assim, as curvas da Figura 9 sugeriram que a adição de frutose à formulação contendo quitosana levou a interações mais intensas do que aquelas produzidas pela glicose, prolongando o patamar de viscoelasticidade linear para até cerca de 30 Pa e inversão dos módulos somente próximo a 100 Pa . Yang et al., (2002) testaram a substituição de grupos dispersos ao longo de cadeias de quitosana por moléculas de monossacarídeos e concluíram que a reação foi mais acentuada quando o biopolímero foi tratado com frutose do que na reação com glicose.

Figura 10 - Configuração estrutural (aumento = 20X) da formulação 6 em diferentes tensões. (A) = tensão de $0,1 \text{ Pa}$; (B) = tensão de 10 Pa e (C) = tensão de 100 Pa . As estruturas indicadas pelas setas em vermelho são prováveis grumos devidos a fenômeno de floculação e aquelas apontadas pelas setas em azul, correspondem a glóbulos individuais de gordura. Como pode ser visto, a dimensão das gotículas é bastante inferior àquela observada nas demais formulações.

A estrutura na formulação 6 permaneceu sem modificações significativas mesmo quando submetida a tensões elevadas (Figura 10). A formação de pequenas gotículas de gordura devido à adição de quitosana foi confirmada pela microscopia. Comportamento semelhante foi identificado no trabalho de Speiciene e colaboradores (2007) em sistema contendo quitosana e proteína isolada de soro de leite. Entretanto, os autores ressaltam que a presença do biopolímero (em concentração de 0,5%), teria levado a uma intensa floculação.

Para caracterizar o comportamento reológico das formulações 7 e 8 sob tensão, os módulos G' e G'' foram medidos. Conforme mostra a Figura 11, nos dois sistemas houve predominância do módulo elástico. Entretanto, se comparada ao extrato de aveia, a viscoelasticidade linear na presença dos demais componentes das formulações sofreu redução.

Figura 11 - Evolução dos módulos G' e G'' com a tensão para amostras das formulações 7 e 8.

A Figura 12 mostra o espectro mecânico (módulos dinâmicos x frequência) para as formulações 1, 2, 3 e 4.

Figura 12 - Módulos elástico e viscoso x frequência para as formulações 1, 2, 3 e 4.

Nas misturas 1, 3 e 4 observou-se predominância de comportamento viscoso, enquanto na mistura 2 prevaleceu a elasticidade. As formulações 1 e 2, mantiveram-se relativamente estáveis dentro da faixa de frequência considerada. Para a formulação 2, próximo a 7 Hz, os módulos dinâmicos sofreram inversão. Nas misturas 3 e 4, o aumento de G' e G'' com a frequência foi indicativo de comportamento tipicamente viscoelástico. Esta dependência também permitiu classificar as amostras analisadas como “géis físicos”. A rede formada nestes géis tem ligações mais susceptíveis à quebra quando uma força é aplicada [ADAPA, DINGELDEIN e SCHMIDT, 2000].

A Figura 13 mostra G' e G'' para misturas contendo *N*-succinil quitosana. Na formulação 6, $G' > G''$. A dependência do módulo de elasticidade com a frequência é resultante do entrelaçamento entre as diferentes cadeias contidas no sistema, que devido ao curto período de oscilação, não têm tempo suficiente para se dissociarem umas das outras. O módulo elástico dá uma medida do grau de conexão entre as estruturas contidas em um sistema e depende do número e da força das interações na microestrutura. Em um sistema já estruturado, a distância entre as zonas de junção é função da frequência e da proporção de sítios reativos distribuídos ao longo das cadeias poliméricas [TOSH et al., 2004]. Devido às reduzidas dimensões, quando comparada às cadeias da glicose, a frutose, do ponto de vista estérico, teria maior acesso à quitosana, resultando em maiores possibilidades de interações justificando o valor obtido para G' .

Além disto, os módulos G' e G'' medidos para as emulsões, seriam também afetados pelo efeito dos glóbulos de gordura já que estes determinam a natureza do recobrimento observado nas interfaces, que por sua vez, influenciam as interações lipídio-proteína na emulsão [LIEW et al., 2001]. A situação dos glóbulos gordurosos em emulsão preparada com a aplicação do gel de polissacarídeo é mostrada na Figura 14.

Figura 13 - Módulos elástico e viscoso x frequência para as formulações 5 e 6.

Figura 14 - Glóbulos de gordura em formulação contendo gel de quitosana.

Há relatos de que a quitosana tem habilidade para desestabilizar e precipitar a caseína através da formação de complexos caseína-quitosana. Fernandez e colaboradores (2003) reportaram que este processo não se restringe somente a efeitos eletrostáticos, mas também envolve interações hidrofóbicas que independem da integridade estrutural da caseína. Apesar de que se possa assumir a ocorrência de atrações eletrostáticas entre a quitosana positivamente carregada e os resíduos negativos distribuídos na proteína, as avaliações não permitiram estabelecer quais os exatos eventos moleculares que tomam parte nestas interações. Resultados semelhantes foram conseguidos por Zhu e colaboradores (2007) ao caracterizarem interações entre *N*-succinil quitosana e albumina de soro bovino.

Sob condições adequadas, proteínas e polissacarídeos podem controlar e melhorar a textura e a estabilidade de dispersões lipídicas. Em tais emulsões, o principal papel das proteínas é como emulsificante da fase oleosa pela formação de um filme interfacial com propriedades elásticas e estéricas que previnem a floculação/coalescência. Em sistemas polissacarídeo/proteína, a estabilização é alcançada pela gelificação ou aumento na viscosidade da fase contínua, prevenindo a separação de fases. Contudo, quando as concentrações da mistura polissacarídeo/proteína são baixas, a estabilidade é alcançada por interações entre as duas espécies (nunca por somente um dos biopolímeros). Estas interações têm importantes consequências para o histórico mecânico da emulsão [LAPLANTE et al., 2005]. Nas situações em que o conjunto proteína/polissacarídeo forma um complexo, esta associação tem reflexo sobre o tamanho das gotículas emulsionadas, conforme se concluiu a partir de comparação feita entre dois sistemas contendo proteínas de soro de leite + alginato de propilenoglicol. No sistema onde ocorreu complexação das macromoléculas, as dimensões dos glóbulos de gordura foram mais reduzidas [NARSIMAHN, 1992]. Este efeito pode ser percebido na Figura 14, onde a aplicação do gel de quitosana succinilada como emulsionante, levou a glóbulos com diâmetros inferiores aos das demais formulações. Observação semelhante foi feita por Speiciene et al., (2007) que verificaram redução no tamanho dos glóbulos de gordura em emulsão preparada a partir de proteína isolada de soro + quitosana.

Figura 15 - Módulo elástico x frequência para as formulações 7 e 8.

Figura 16 - Distribuição das gotículas de gordura nas formulações 7 (A) e 8 (B), quando $f = 10$ Hz.

Na formulação 8 o módulo elástico foi inferior ao da formulação 7, conforme mostra a Figura 15, indicando que se trata de um gel fraco. Varreduras de frequência determinam a força de um gel. Assim, uma inclinação mais acentuada para a curva G' , corresponde a géis fracamente estruturados e para pequenas inclinações, tem-se sistemas com maior força estrutural. Lazaridou e Biliaderis (2007b) e Lazaridou, Vaikousi e Biliaderis (2008b) estudaram o potencial estruturante de β -glucanas em sistemas contendo leite + β -glucana + polióis. A utilização de sacarose, glicose, frutose e xilose retardou o tempo de arranjo das espécies estruturadas sendo que de modo geral, xilose e frutose mostraram um efeito inibitório superior àquele demonstrado pela sacarose e glicose. Porém, a constatação de efeito oposto pela aplicação de sorbitol sugeriu incompatibilidade das espécies no complexo polímero-poliol, levando o sistema para regiões de microdomínios nas quais predominaram alinhamentos e associações intermoleculares das cadeias de β -glucanas. As mesmas conclusões foram obtidas para sistemas isentos de leite.

A viscosidade complexa (η^*) dá a relação direta entre a viscosidade obtida em função da taxa de cisalhamento e a viscosidade determinada em função da velocidade (ou da frequência) angular. Medidas de viscosidade em função da frequência são mais simples de serem executadas do que aquelas executadas em virtude da taxa de cisalhamento [SCHRAMM, 2006].

As Figuras 17 e 18 mostram as mudanças na viscosidade complexa (η^*) para o hidrogel de quitosana succinilada e o extrato de aveia, respectivamente. As viscosidades complexas para amostras das formulações avaliadas aparecem nas Figuras 19, 20 e 21. A redução mostrada sobre o valor de η^* implicaria em enfraquecimento ou ruptura da rede estrutural.

Figura 17 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para o gel de *N*-succinil quitosana.

Figura 18 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para o extrato de aveia.

Figura 19 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para as formulações 1 a 4.

Figura 20 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para as formulações 5 e 6.

Figura 21 - Viscosidade complexa (η^*) x frequência para as formulações 7 e 8.

Sistemas mais viscosos não favorecem a incorporação de ar, mas aumentam a estabilidade do produto final [ADAPA, DINGELDEIN e SCHMIDT, 2000]. O comportamento plástico que as gorduras conferem aos produtos aos quais são adicionadas é controlado pela interação entre os cristais de gordura [LIEW, 2001]. Assim, a redução na viscosidade das amostras ao longo dos ensaios poderia ser explicada também pela desagregação dos glóbulos gordurosos presentes na emulsão. Durante o processamento, a viscosidade apresentada pelas misturas depende não só do tipo e da quantidade de gordura aplicada às formulações, mas também do tipo e quantidade dos açúcares que foram utilizados, da presença de hidrocolóides e ainda dos cristais de gelo que se formam na etapa de congelamento.

As viscosidades complexas foram maiores para as formulações 2 e 6 (Figuras 20 e 21). Este comportamento sugeriu um melhor arranjo físico entre os múltiplos componentes do alimento. Como consequência, após congelamento, os sorvetes derivados destes sistemas seriam menos susceptíveis a processos de recristalização da gordura decorrentes de flutuações de temperatura, devido ao impedimento mecânico apresentado por sua rede cristalina. É provável que a adição de xarope de frutose a estes produtos é que respondeu pelo comportamento verificado. Enquanto na formulação 2 prováveis interações específicas entre este açúcar, a água e as estruturas cristalinas tenham causado os efeitos observados, na mistura resultante da formulação 6 a estruturação se deu possivelmente em razão das associações ocorridas entre o xarope de frutose e a quitosana.

3.4 Conclusão

De um modo geral, as formulações resultantes da combinação entre a quitosana e a gordura de palma apresentaram propriedades superiores às das demais misturas. A capacidade estruturante demonstrada por este biopolímero apontou boas perspectivas de aplicação em produtos com excelentes propriedades texturais. Além disto, a atividade fisiológica do biomaterial aponta a possibilidade de produção de alimentos com melhores qualidades nutricional e funcional.

Com exceção das formulações 2 e 6, nas demais, a presença do xarope de frutose gerou produtos com menor valor de G' , demonstrando uma forte influência do tipo de açúcar sobre a rigidez dos géis.

Capítulo 4

Evolução Temporal da Microestrutura de Sorvetes Monitorada por *Speckle* Dinâmico

Resumo

O uso de métodos não-destrutivos, rápidos e baratos para o monitoramento de gêneros alimentícios é bastante desejável já que poderiam ser empregados em processos industriais. Os objetivos deste trabalho foram: 1) apresentar a técnica de speckle como ferramenta alternativa para análise de alimentos; 2) avaliar as mudanças microestruturais em produtos congelados em função da temperatura; 3) estudar o efeito do xarope de frutose sobre as propriedades físicas de sorvetes, quando aplicado como substituto para o xarope de glicose. As mudanças observadas sobre os sistemas foram analisadas através do fenômeno do speckle dinâmico em três condições de temperatura ambiente: 20, 25 e 30 °C. Para tanto, duas formulações para sorvetes de chocolate (Formulação 1 e Formulação 2) foram desenvolvidas, com aplicação de xaropes de glicose e frutose, respectivamente. A técnica analítica aplicada permitiu a identificação de dois momentos bastante distintos nos quais houve significativo aumento no nível da atividade registrada nas amostras. Estes instantes foram associados com a fusão dos cristais de gelo e difusão das bolhas de ar pela matriz alimentícia, causando movimentação das diferentes estruturas presentes nos sistemas. A metodologia proposta foi satisfatória para o acompanhamento da evolução temporal da microestrutura dos sorvetes e abriu boas perspectivas para sua incorporação às técnicas de análise de alimentos.

Palavras-chave: sorvetes, microestrutura, speckle, THSP, quebra de emulsão

Abstract

The use of non-destructive, fast and cheap methods in the monitoring of foodstuffs is much desired because it could be employed in food industry. The objectives of this study were to: 1) present speckle technique as an alternative to food analysis; 2) evaluate the microstructural changes in food products as a function of the temperature; 3) study the effect of the fructose syrup on ice cream physical properties, when used as substitute to glucose syrup. The changes observed on the systems were analyzed by speckle phenomenon at three ambient temperature conditions: 20, 25 and 30 °C. In this study, two chocolate ice cream formulations (Formulation 1 and Formulation 2) were prepared using glucose and fructose syrups, respectively. Were identified two moments very distinct in which the activity taken on

samples achieved significant levels. These instants were associated to ice crystals melting and air bubbles dissipation into the food matrix increasing the motion of the diverse structures. The methodology proposed in this work was satisfactory to accompanying of the temporal evolution of the microstructure of the ice creams and created good perspectives for its incorporation to other techniques normally used in food analysis.

Key-words: *ice creams, microstructure, speckle, THSP, breakdown emulsion*

4.1 Introdução

Espumas lácteas podem ser definidas como produtos que contêm uma fase gasosa estabilizada em uma matriz onde uma significativa proporção dos principais ingredientes é originária do leite [CHANG e HARTEL, 2002b]. As espumas classificam-se em instáveis (transientes), com tempo de vida da ordem de segundos, ou metaestáveis (persistentes), cuja duração é de horas ou dias [MARTINEZ et al., 2004]. Portanto, seu estudo é essencialmente restrito à observação de um sistema dinâmico [PIAZZA, 2008]. Emulsões alimentícias aeradas constituem uma importante categoria de produtos alimentícios. Macroscopicamente, tais emulsões têm aparência opaca e uma densidade relativamente baixa devido à grande inclusão de bolhas gasosas no sistema [VAN AKEN, 2001]. Alguns exemplos são sorvetes, chantili e musses que contêm partículas de gordura, carboidratos e emulsificantes, além das proteínas, os quais determinam a estabilidade das bolhas de ar [EISNER et al., 2007].

Os ingredientes e as etapas de processamento, necessários para produzir sorvetes de boa qualidade, são bem conhecidos e mundialmente empregados [SEGALL e GOFF, 2002]. Enquanto a formulação e a estabilização das diferentes microestruturas envolvem todos os componentes da formulação, o arranjo físico vem das várias operações de processamento [GRANGER et al., 2005c]. Apesar da baixa temperatura, sorvetes estão em constante Evolução. Como resultado, todas as características estruturais e texturais são modificadas [LUCAS et al., 2005].

A velocidade com que um sorvete funde, por exemplo, é afetada por muitos fatores, incluindo a quantidade de ar incorporado, a natureza dos cristais de gelo e a rede de glóbulos de gordura formada durante o congelamento. Sorvetes com baixo overrun fundem rapidamente, ao passo que aqueles com elevados conteúdos de ar têm boa resistência à fusão. Tal característica está associada à natureza termoisolante do ar, mas também é decorrente do fato de que a aeração leva à produção de uma complexa rede sinuosa de canais a serem percorridos e, deste modo, o tempo de fusão aumenta [MUSE e HARTEL, 2004]. Alguns autores mostram que o

diâmetro das bolhas de ar situa-se na faixa entre 5 e 300 μm [TRGO, KOXHOLT E KESSLER, 1999], com diâmetro médio em torno de 40 μm [CAILLET et al, 2003].

A estabilidade de emulsões vem sendo acompanhada através de diferentes métodos: medidas de condutividade, turbidez, técnicas ultra-sônicas e medidas higrométricas [NOVALES e et al., 2003]. Nestes sistemas, transições de fase têm sido avaliadas por dilatometria, difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura [RELKIN et al., 2003]. Técnicas de análise de imagens baseadas em microscopia óptica constituem um método bastante difundido para medidas da distribuição de tamanho das bolhas e da estabilidade de espumas [DUTTA et al., 2004a; LABBAFI et al., 2007].

Métodos ópticos são rápidos, acurados e confiáveis e podem ser implementados em microescala através de uma variedade de instrumentos [QUEVEDO e AGUILERA, 2004]. Entre as muitas metodologias já conhecidas, temos as avaliações de padrões *speckle* que são efeitos de interferência gerados a partir da luz coerente (luz monocromática, como o laser, com todos os fótons movendo-se em fase, em um mesmo sentido) que incide sobre uma superfície rugosa e se difunde, resultando em espalhamento randômico [FEDERICO et al., 2006].

O ***speckle dinâmico*** ou ***biospeckle*** é um fenômeno que ocorre quando um feixe de luz laser é espalhado por superfícies que exibem algum tipo de atividade. Este fenômeno está presente em amostras de tecidos biológicos, bem como em sistemas onde ocorra secagem de tinta ou corrosão e se deve às mudanças de fase na luz produzida pelo movimento dos espalhadores ou modificações no índice de refração da amostra [MARTINEZ et al., 2004]. As flutuações de intensidade no padrão observado têm aparência semelhante a um líquido em ebulição [FEDERICO et al., 2006].

A evolução temporal do padrão *speckle* pode ser estudada de diferentes modos. Neste trabalho, optou-se pela metodologia proposta por Oulamara et al., (1989). A base do método consiste em registrar as modificações sofridas pelo material estudado, em arquivos denominados ***THSP (time history speckle pattern)***.

A imagem digitalizada da superfície investigada armazena o histórico das alterações sob a forma de *pixels* com diferentes intensidades ou níveis de cinza. O *THSP* é a imagem que representa a colagem de uma mesma fileira de *pixels* a cada instante da análise. Assim, a primeira linha do *THSP* corresponde a esta fileira de *pixels* no primeiro instante de gravação. A segunda linha indica a situação desta mesma fileira no segundo instante e assim sucessivamente, até que a evolução total (desta fileira) do padrão ao longo do tempo seja obtida (Figura 1).

Figura 1 – A colagem sucessiva de uma mesma linha de pixels ao longo do tempo de observação (esquerda), dá origem ao *THSP* final (direita) [SILVA, 2007. Imagens reproduzidas com permissão].

A literatura indica a existência de vários métodos capazes de fornecer informações quantitativas acerca das deformações estruturais de amostras sob avaliação. No presente estudo, optou-se pela utilização do **Momento de Segunda ordem das Matrizes de Co-ocorrências** conforme descrito por Arizaga e colaboradores (1999), também chamado de **Momento de Intensidade** ou **Momento de Inércia**. Em superfícies pouco ativas, os valores não-nulos destas matrizes localizam-se sobre a diagonal principal e nos casos opostos, estes valores surgem dispersos ao longo da diagonal principal, conforme a Figura 2.

Figura 2 – Matrizes de co-ocorrência correspondentes a situações de baixa atividade (esquerda) e alta atividade (direita) [SILVA, 2007. Imagem reproduzida com permissão].

O objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade de fenômenos *speckle* como ferramentas de caracterização estrutural em sorvetes produzidos a partir de duas diferentes misturas de carboidratos. A evolução da microestrutura dos produtos congelados foi acompanhada ao longo do tempo, em diferentes condições de temperatura ambiente.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Material

Formulações 1 e 2, apresentadas na Tabela 1 do Capítulo 2 preparadas de acordo com a seqüência descrita no fluxograma da Figura 4, Capítulo 2.

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Análise do efeito *speckle*

As investigações do fenômeno *speckle* foram conduzidas no Laboratório do Grupo de Óptica e Sólidos Amorfos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, sob coordenação do Prof. Mikiya Muramatsu. As medidas foram tomadas utilizando-se um Laser Melles Griot, 20 mW, 633 nm, acoplado a uma câmera CCD Hitachi KP-M1. A metodologia escolhida consistiu em aplicar um feixe de laser em um único ponto da superfície das amostras. Esta técnica é conhecida como ***Speckle de Espaço Livre*** ou ***Plano de Fraunhofer***. Em todas as medidas, a câmera foi posicionada a aproximadamente 30 cm de distância em relação à superfície. O ângulo de iluminação foi de 60 ° e a área iluminada era de cerca de 3 mm². Durante as determinações, a iluminação da sala foi desligada.

Os sorvetes, devidamente acondicionados em baú isotérmico, foram mantidos congelados com o auxílio de gelo-seco. A evolução da microestrutura das amostras ao longo do tempo foi avaliada em três temperaturas ambiente: 20, 25 e 30 °C. As medidas foram tomadas sobre três amostras de cada uma das formulações nas temperaturas selecionadas, a fim de se obter valores médios para as medidas efetuadas. A temperatura inicial das amostras era de $-12 \pm 0,5$ °C e suas variações

foram acompanhadas em um termopar TP 870, Delta OHM. As amostras estudadas tinham massa igual a $50,0 \pm 1,0$ g. O tempo total de medida foi de 50 minutos para cada amostra pesquisada.

Figura 3 – (1) Partes da câmera CCD; (2) equipamento laser; (3) coleta de dados.

O software MATLAB, versão 6.0 foi usado para calcular o Momento de Inércia das Matrizes de Co-ocorrência sobre os *THSPs* correspondentes a cada amostra investigada. Os resultados apresentados foram considerados como Índice de Atividade sobre os sistemas avaliados. As curvas de atividade em função do tempo foram construídas no software ORIGIN, versão 6.0. Os diagramas tridimensionais de atividade nos instantes inicial e final das análises foram obtidos no software IMAGE J, versão 1.35.

4.2.2.2 Análise de Textura

Um analisador de textura TA-XT2 (*Stable Micro System*) foi usado para medir a força máxima requerida à extrusão de amostras de sorvetes de ambas as formulações. Para cada formulação testada foram analisadas três amostras, usando o probe *AB/E back extrusion*. Os resultados foram avaliados com o auxílio do software Texture Expert. A velocidade de penetração do probe nas amostras foi de 1

mm/s e a distância percorrida foi de 25 mm. A temperatura inicial das amostras era de $-12 \pm 0,5$ °C. A temperatura ambiente era de 25 °C.

4.3 Resultados e discussão

Açúcares têm efeitos múltiplos sobre as características físicas de sorvetes, podendo influenciar inclusive, as taxas de recristalização. Contudo, o efeito estrutural mais pronunciado é o impacto provocado sobre o ponto de congelamento. Entretanto, alguns trabalhos indicam que estes ingredientes também contribuem para a viscosidade da fase não-congelada [MILLER-LIVNEY e HARTEL, 1997]. Embora os princípios gerais sejam compreendidos, o efeito da sacarose ou a combinação deste e outros açúcares não está claramente definido [HAGIWARA e HARTEL, 1996]. Dependendo do tipo e da concentração em que são utilizados, açúcares afetam também a temperatura de transição vítrea (T_g') do sistema [TRGO, KOXHOLT e KESSLER, 1999]. Trabalhos publicados indicam que a transição vítrea se dá em temperaturas que variam na faixa entre -23 e -43 °C, de acordo com a formulação analisada e que nestas condições, a viscosidade do sistema pode alcançar 10^{12} Pa.s. O armazenamento de sorvetes em temperaturas abaixo da T_g' resultaria em não cristalização da água. Porém, este procedimento é impraticável, já que os produtos geralmente são estocados em temperaturas acima do ponto de transição vítrea (quase sempre entre - 10 e - 20 °C) [OLIVEIRA et al., 2005].

Os diagramas tridimensionais mostrados na Figura 4 foram obtidos a partir do histórico gravado nos *THSPs* e ilustram diferenças qualitativas na evolução de amostras das duas formulações, na temperatura de 20 °C. A maior incidência de áreas claras sobre os mapas foi indicativa de que as alterações estruturais capturadas pelo sistema de detecção ocorriam de modo mais lento. Ao longo do tempo, a série de eventos registrados nas superfícies analisadas aumentou o nível de atividade nos sistemas, elevando o contraste entre os diferentes níveis de cinza distribuídos nos arquivos de imagens. Este comportamento sugeriu que desde os estágios iniciais de observação, amostras correspondentes à formulação 2 apresentaram evoluções mais rápidas em sua microestrutura.

Figura 4 - Diferentes níveis de cinza sobre os *THSPs* em consequência da variação de atividade registrada pelo sistema, a 20 °C. No alto, as deformações obtidas sobre a formulação 1 e na parte inferior, o registro das modificações observadas na formulação 2.

Fenômenos de difusão em sistemas líquidos foram estudados por técnicas de *speckle* dinâmico por Ambrosini et al., (2002). O efeito do conteúdo de umidade sobre a viabilidade de sementes foi mapeado de maneira qualitativa e quantitativa, utilizando-se o mesmo método, por Braga Junior e co-autores (2003). Uma das primeiras aplicações do *speckle* em ambientes industriais foi proposta por Saleem et al., (2005), que utilizaram o método para avaliar deslocamentos e deformações em biscoitos semi-doces, a fim de estabelecer o correspondente coeficiente de expansão higroscópica (medida da expansão causada pela elevação de uma unidade no conteúdo de umidade da amostra pesquisada).

Quantitativamente, os índices de atividade a 20 e 25 °C, tomados sobre amostras das duas formulações pesquisadas, são mostrados na Figura 5. Nestas temperaturas e em ambas as formulações, até aproximadamente o décimo minuto, o perfil de deformação foi praticamente o mesmo. Com o tempo, dois picos de atividade puderam ser identificados, sinalizando a ocorrência de modificações na estrutura dos sistemas avaliados.

Figura 5 – Índice de atividade (ua = unidades arbitrárias) para as formulações 1 e 2, respectivamente.

Ao serem removidas do acondicionamento térmico, as amostras começaram a degelar, em princípio na porção mais externa, causando um pequeno aumento na atividade do sistema. Quando o calor transferido pelo ambiente penetrou em áreas mais internas, o gelo ali localizado também fundiu e todo o conjunto de estruturas passou a fluir intensificando as modificações estruturais. Estes eventos foram associados ao primeiro pico de atividade nas curvas. Nos instantes posteriores

observou-se redução no nível das alterações, indicando o término da transição de fase.

A migração do ar acompanhada de sua perda no topo das amostras avaliadas sugeriu redução na força de ligação entre as diferentes estruturas, explicando deste modo a ocorrência do segundo pico de atividade. Cada bolha de ar incorporada ao alimento exerce uma determinada pressão baseada em seu raio de curvatura, denominada *Pressão de Laplace*. A diferença de pressão causa um gradiente de concentração na camada líquida ao redor das bolhas, conhecido como *Efeito Marangoni*, que causa a difusão de uma bolha pequena para outra de maior tamanho. Consequentemente, as pequenas bolhas desaparecem à medida que outras maiores se formam e a emulsão colapsa com o tempo [CHANG e HARTEL, 2002b]. Em seu trabalho, Sofjan e Hartel (2004), apontaram que o fenômeno da drenagem envolve a subida das bolhas de ar e a descida do material fundido, devido à gravidade. Isto explicaria as diversas bolhas de ar que arrebentaram na superfície das amostras durante as análises. Assim, esses fluxos em direções contrárias, a prévia desestabilização do sistema causada pela fusão dos cristais de gelo, bem como as contrações na matriz, em decorrência de sua natureza viscoelástica, foram responsáveis pelo segundo pico de atividade, sistematicamente mais acentuado que o primeiro.

Os valores máximos alcançados pelo primeiro pico de atividade nas curvas da Figura 5 foram tomados como os tempos nos quais ocorreu a fusão das amostras. Tais valores encontram-se na Tabela 1. Como esperado, foi observada uma relação inversa entre o tempo para o início do derretimento e a temperatura ambiente. Também se verificou que a mudança de fase sempre ocorreu primeiro nos produtos contendo xarope de frutose.

Tabela 1 – Tempo em que as amostras fundiram (20 e 25 °C).

	Formulação 1	Formulação 2
20 °C	27 min	19 min
25 °C	19 min	16 min

Notou-se que nas duas temperaturas (Figura 5), o intervalo de tempo transcorrido entre os dois picos de atividade foi de aproximadamente 15 e 20 min, respectivamente, para as formulações 1 e 2.

Como se verificou a partir dos resultados dos ensaios reológicos apresentados no Capítulo 3, a varredura de frequências tomada sobre a mistura resultante da formulação 2 indicou um comportamento elástico mais acentuado do que para a mistura derivada da formulação 1.

Mathlouthi (1984) chama a atenção para as propriedades estruturantes das cadeias de frutose nos sistemas em que ela é empregada, relacionando esta característica aos grupos CH_2 dispersos ao longo da molécula do monossacarídeo. Assim, a manutenção estrutural verificada nos sorvetes adicionados do xarope de frutose pode também ter sido ocasionada por efeitos deste carboidrato sobre a superfície das diferentes estruturas cristalinas presentes nos sorvetes, somados ainda aos padrões reológicos impostos pela formulação (elástico).

O impacto do xarope de frutose sobre o comportamento observado foi considerado bastante positivo, já que apontou a possibilidade de permanência da estrutura do sorvete por mais tempo.

Se o monitoramento das amostras fosse realizado de modo que os sorvetes pudessem alcançar temperaturas mais elevadas (cerca de 40 °C), um terceiro pico de atividade teria sido observado, podendo ser correlacionado à fusão da gordura contida no alimento. Esta suposição foi consistente com os resultados obtidos por Granger et al., (2004) que através de reologia oscilatória investigaram a evolução da microestrutura de sorvetes provenientes de diferentes formulações, quando submetidos a variações de temperatura e identificaram três instantes de modificações no módulo elástico (G') dos sistemas, sendo cada um destes eventos associado às alterações sofridas, nesta ordem, pelos elementos dominantes na estrutura do material: gelo, ar e gordura.

Com o aumento da temperatura à qual os sorvetes foram expostos, os picos de atividade indicativos da transição sólido-líquido para os cristais de gelo e da

difusão das células de ar incorporadas aos sorvetes, antes claramente definidos, desapareceram (Figura 6). Este efeito provavelmente foi decorrente da quebra de emulsão, ocasionada pela elevada temperatura ambiente em que as análises foram efetuadas.

Figura 6 – Degradação da espuma congelada, na temperatura de 30 °C.

A inclinação menos acentuada nas curvas geradas pela técnica de *speckle* a partir dos produtos da formulação 1 (Figura 5), sugeriu maior compactação estrutural. Os valores para a força média necessária à extrusão de amostras de sorvetes das duas formulações testadas (Figura 7) validaram esta observação. Com base na curva de equilíbrio sólido-líquido (Figura 7, Capítulo 2), uma possível explicação aos resultados encontrados viria do fato de que a maior quantidade de gelo presente no sistema contendo xarope de glicose, na temperatura em que a análise da textura foi conduzida, levou à maior rigidez da estrutura que, deste modo, registrou um valor mais elevado de dureza.

É razoável considerar que nas condições de temperatura em que as análises foram feitas somente a água não ligada sobre sítios hidrofílicos dos diversos componentes da matriz alimentícia tenha ficado disponível às transições de fase. A Tabela 2 mostrada no Capítulo 2 indica que o produto originado a partir da formulação 2, continha um teor de sólidos mais elevado. Então, a menor quantidade de gelo formada no sorvete também pode ter respondido pela redução na dureza do produto final, segundo Trgo, Koxholt e Kessler (1999).

Figura 7 – Força média de extrusão de sorvetes obtidos a partir das formulações 1 e 2.

Sabe-se que alimentos são sistemas que contêm, além do gelo, vários outros componentes cristalizáveis: açúcares, sais, gorduras, polissacarídeos e ácidos orgânicos. A quantidade termodinâmica envolvida em processos de cristalização é a diferença de potencial químico entre a fase líquida e a fase sólida. Então, o controle sobre processos de cristalização permite o desenvolvimento de texturas ou propriedades físicas que sejam necessárias ou, então, desejáveis [HARTEL, 1992].

Dados de solubilidade (S) para os açúcares empregados na composição das formulações estudadas, apontam que em $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S_{\text{glicose}} \approx 35\text{ g/100 g H}_2\text{O}$; $S_{\text{sacarose}} \approx 65\text{ g/100 g H}_2\text{O}$ e $S_{\text{frutose}} \approx 75\text{ g/100 g H}_2\text{O}$ [HARTEL, 1992]. Extrapolando estas considerações para as condições de temperatura de processamento e armazenamento dos sorvetes, concluiu-se que o aumento na concentração dos solutos devido à redução na quantidade de solvente em virtude de sua conversão em gelo, poderia ter levado à cristalização parcial dos açúcares, respondendo pelo comportamento mecânico verificado nos sistemas. Então, é possível que a maior quantidade de xarope de frutose não cristalizado na formulação 2 tenha sido responsável pela menor dureza observada na Figura 7.

Entre 0 e $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ as propriedades termofísicas dos alimentos mostram importantes mudanças devido à variação contínua do conteúdo de gelo nesta faixa de temperatura [RESENDE e SILVEIRA JUNIOR, 2002]. A Figura 8a mostra as

curvas da variação da temperatura das amostras em função do tempo, nas temperaturas de referência (20, 25 e 30 °C).

Figura 8 - Comportamento temperatura x tempo (a) e temperatura x ln tempo (b).

As diferenças observadas no comportamento gráfico, sugeriram modificações na difusividade térmica (α) das formulações testadas, já que em termos físicos, esta propriedade dá uma indicação de como a temperatura varia quando um material é submetido a situações de aquecimento ou resfriamento.

A difusividade térmica de um alimento depende da umidade e da temperatura da amostra, assim como da composição e da porosidade da mesma. Como a temperatura e a umidade podem mudar durante o processamento, a difusividade também é modificada. Além disto, alimentos em geral, não são homogêneos. Assim, é comum serem encontrados diferentes valores para esta propriedade em uma mesma amostra analisada. Esta quantidade termofísica pode ser estimada desde que se conheçam a condutividade térmica (k), a densidade (ρ) e o calor específico (c_p) do produto [CARBONERA et al. 2003].

Os valores de condutividade térmica poderiam ser facilmente obtidos a partir da região linear das curvas $T = f(\ln t)$, mostradas na Figura 8b. Cogné e colaboradores (2003) apontam que tanto a temperatura - devido à sua forte influência sobre o conteúdo de gelo no sistema - quanto à quantidade de ar

incorporado ao alimento - em consequência de sua natureza termoisolante - têm influência marcante sobre os valores de condutividade.

4.4 Conclusão

O *speckle* foi considerado um método barato, rápido e confiável que exigiu alguns cuidados quanto à iluminação ambiente e controle adequado da temperatura e acomodação das amostras no recipiente utilizado para as análises. A técnica forneceu informações que podem ser aplicadas à otimização de formulações e parâmetros de processo que aumentem a qualidade dos produtos manufaturados. A perspectiva de confeccionar o histórico dos produtos fabricados a cada ciclo de operação em uma escala industrial permitiu concluir que a metodologia proposta é uma ferramenta promissora para aplicação em controle e qualidade.

Sorvetes obtidos por aplicação do xarope de frutose refletiram a ação deste açúcar sobre as propriedades térmicas e de cristalização do sistema, levando a um produto no qual a estrutura se conserva por mais tempo durante o processo de descongelamento.

Referências bibliográficas

ABUL-JDAYIL, B. Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, v.57, p.97-102, 2003.

ADAPA, S.; DINGELDEIN, H.; SCHMIDT, K.A.; HERALD, T.J. Rheological properties of ice cream mixes and frozen ice cream containing fat and fat replacers. *Journal of Dairy Science*, v.83, n.10, p.2224-2229, 2000.

ADAPA, S.; SCHMIDT, K.A.; JEON, I.J.; HERALD, T.J.; FLORES, R.A. Mechanisms of ice crystallization and recrystallization in ice cream: a review. *Food Reviews International*, v.16, p.259-271, 2000.

AGROPALMA. *Gordura de palma*. Disponível em: <http://www.agropalma.com.br>. Acesso em: 12 jan. 2008.

AGUILERA, J.M. Why food microstructure? *Journal of Food Engineering*, v.67, p.3-11, 2005.

AIPING, Z.; TIAN, C.; LANHUA, Y.; HAO, W.; PING, L. Synthesis and characterization of N-succinyl chitosan and its self-assembly of nanospheres. *Carbohydrate Polymers*, v.66, p.274-279, 2006.

ALLEONI, A.C.C.; ANTUNES, A.J. Perfil de textura e umidade espremível de géis do albuma de ovos recobertos com soro de leite. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.25, p.153-157, 2005.

AL-SAQER, J.M.; SIDHU, J.S.; AL-HOOTI, S.N.; AL-AMIRI, H.A.; AL-OTHMAN, A.; AL-HAJI, L.; AHMED, N.; MANSOUR, I.B.; MINAL, J. Developing functional foods using red palm oil. IV. Tocopherols and tocotrienols. *Food Chemistry*, v.85, p.579-583, 2004.

AMBROSINI, D.; PAOLETTI, D.; PONTICIELLO, A.; SPAGNOLO, G.S. Speckle decorrelation study of liquid diffusion. *Optics and Lasers in Engineering*, v.37, p.341-353, 2002.

ARAÚJO, J.L.; QUEIROZ, A.J.M.; FIGUEIREDO, R.M.F. Propriedades termofísicas da polpa do cupuaçu com diferentes teores de sólidos. *Ciências Agrotecnologia*, v.28, n.1, p.126-134, 2004.

ARBUCKLE, W.S. *Ice cream*. 4.ed. Aspen: Chapman & Hall, 2000.

ARIZAGA, R.; TRIVI, M.; RABAL, H. Speckle time evolution characterization by the co-occurrence matrix analysis. *Optics & Laser Technology*, v.31, p.163-169, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE SORVETES. Disponível em: <http://www.abis.com.br>. Acesso em: 09 jan. 2008.

BAEK, M.H.; YOO, B.; LIM, S.T. Effect of sugars and sugar alcohols on thermal transition and cold stability of corn starch gel. **Food Hydrocolloids**, v.18, p.133-142, 2004.

BARNES, H.A. Thixotropy: a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v.70, p.1-33, 1997.

BARRANGOU, L.M.; DAUBERT, C.R.; FOEGEDING, E.A. Textural properties of agarose gels. I. Rheological and fracture properties. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.184-195, 2006.

BARRANGOU, L.M.; DRAKE, M.; DAUBERT, C.R.; FOEGEDING, E.A. Textural properties of agarose gels. II. Relationships between rheological properties and sensory texture. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.196-203, 2006.

BASAVARAJU, K.C.; DAMAPPA, T.; RAI, S.K. Preparation of chitosan and its miscibility studies with gelatin using viscosity, ultrasonic and refractive index. **Carbohydrates Polymers**, v.55, p.357-362, 2006.

BINKS, B.P. Emulsions: recent advances in understanding. In: BINKS, B.P., ed. **Modern aspects of emulsion science**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. cap.1, p.1-55.

BOLLIGER, S.; WILDMOSER, H.; GOFF, H.D.; THARP, B.W. Relationships between ice cream mix viscoelasticity and ice crystal growth in ice cream. **International Dairy Journal**, v.10, p.791-797, 2000.

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.

BORDERÍAS, A.J.; SÁNCHEZ-ALONSO, I.; PÉREZ-MATEOS, M. New applications of fibres in foods: addition to fishery products. **Trends in Food Science and Technology**, v.10, p.458-465, 2005.

BOURNE, M.C. **Food texture and viscosity**. concept and measurement. New York: Academic Press, 2002. 380p.

BRAGA JUNIOR, R.A.; DAL FABRO, I.M.; BOREMI, F.M.; RABELO, G.; ARIZAGA, R.; RABAL, H.J.; TRIVI, M. Assessment of seed viability by laser speckle techniques. **Biosystems Engineering**, v.86, p.287-294, 2003.

BRAGA JUNIOR, R.A.; HORGAN, G.W.; ENES, A.M.; MIRON, D.; RABELO, G.F.; BARRETO FILHO, J.B. Biological feature isolation by wavelets in biospeckle laser images. **Computers and Electronics in Agriculture**, v.58, p.123-132, 2007.

BRANCO, I.G.; GASPARETO, C.A. Aplicação da metodologia de superfície de resposta para o estudo do efeito da temperatura sobre o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, p.166-171, 2003.

BRASIL. **Portaria nº 540**, de 27 de outubro de 1997. A Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, no uso de suas atribuições legais resolve aprovar o regulamento técnico "Aditivos alimentares: definições, classificação e emprego. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=88&word=>. Acesso em: 15 jan. 2008.

BRASIL. **Resolução nº 18**, de 30 de abril de 1999. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprova o regulamento técnico que estabelece as diretrizes básicas para análise e comprovação de propriedades funcionais e ou de saúde alegadas em rotulagem de alimentos, constante do anexo desta portaria. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>. Acesso em: 10 dez. 2007.

BRASIL. **Resolução nº 267**, de 25 de setembro de 2003. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária dispõe sobre o regulamento técnico de boas práticas de fabricação para estabelecimentos industrializadores de gelados comestíveis e a lista de verificação de boas práticas de fabricação para estabelecimentos industrializadores de gelados comestíveis. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>. Acesso em: 10 dez. 2007.

BRASIL. **Resolução RDC nº 266**, de 22 de setembro de 2005. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprova o "regulamento técnico para gelados comestíveis e preparados para gelados comestíveis". Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/e-legis/>. Acesso em: 10 dez. 2007.

BRYANT, C.M.; MCCLEMENTS, D.J. Influence of sucrose on NaCl-induced gelation of heat denatured whey protein solutions. **Food Research International**, v.33, p.649-653, 2000.

BURKUS, Z.; TEMELLI, F. Stabilization of emulsions and foams using barley β -glucan. **Food Research International**, v.33, p.27-33, 2000.

CAILLET, A.; COGNÉ, C.; ANDRIEU, J.; LAURENT, P.; RIVOIRE, A. Characterization of ice cream structure by direct optical microscopy. Influence of freezing parameters. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.36, p.743-749, 2003.

CAMPBELL, G.M.; MOUGEOT, E. Creation and characterization of aerated food products. **Trends in Food Science and Technology**, v.10, p.283-296, 1999.

CARBONERA, L.; CARCIOFI, B.M.; HUBER, E.; LAURINDO, J.B. Determinação experimental da difusividade térmica de uma massa de tomate comercial. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.6, p.285-290, 2003.

CHANG, Y.; HARTEL, R.W. Measurement of air cell distributions in dairy foams. **International Dairy Journal**, v.12, p.463-472, 2002a.

CHANG, Y.; HARTEL, R.W. Stability of air cells in ice cream during hardening and storage. **Journal of Food Engineering**, v.55, p.59-70, 2002b.

CHANG, Y.; HARTEL, R. W. Development of air cells in a batch ice cream freezer. **Journal of food engineering**, v. 55, p.71-78, 2002c.

CHAPLIN, M. Water structure and science.

Disponível em: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hyguu.html>. Acesso em: 30 jan. 2008.

CHÁVEZ-MONTES, B.E.; CHOPLIN, L.; SCHAER, E. Rheological characterization of wet food foams. **Journal of Texture Studies**, v.38, p.236-252, 2007.

COELHO, A.R.; HOFFMANN, F.L.; MANSOR, A.P.; VINTURIM, T.M. Estudo microbiológico de gelados comestíveis (sorvetes) vendidos em São José do Rio Preto - SP. **Indústria de Laticínios**, jan./fev., 2001.

COFFEY, D.G.; BELL, D.A.; HENDERSON, A. Cellulose and cellulose derivatives. In: Stephen, A.M., ed. **Food polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. cap.5, p.123-153.

COGNÉ, C.; ANDRIEU, J.; LAUREN T.P.; BESSON, A.L.; NOCQUET, J. Experimental data and modeling of thermal properties of ice creams. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.331-341, 2003.

COMAS, D.I.; WAGNER, J.R.; TOMÁS, M.C. Creaming stability of oil in water (o/w) emulsions: influence of pH on soybean protein-lecithin interaction. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.990-996, 2006.

DAK, M.; VERMA, R.C.; JAAFREY, S.N.A. Effect of temperature and concentrations on rheological properties of "kesar" mango juice. **Journal of Food Engineering**. v.80, p.1011-1015, 2007.

DALGLEISH, D.G. Food emulsion: their structures and structure-forming properties. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.415-422, 2006.

DANIEL, A.P.; BOCHI, V.C.; STEFFENS, C.; SILVA, L.P.S.; EMANUELLI, T. Fracionamento a seco da farinha de aveia e modificação química da fração rica em amido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.26, p.936-943, 2006.

DAUTANT, F.J.; SIMANCAS, K.; SANDOVAL, A.J.; MÜLLER, A.J. Effect of temperature, moisture and lipid content on the rheological properties of rice flour. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.1159-1166, 2007.

DEMARS, L.L.; ZIEGLER, G.R. Texture and structure of gelatin /pectin-based gummy confections. **Food Hydrocolloids**, v.15, p.643-653, 2001.

DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, v.21, p.703-714, 2004.

DICKINSON, E.; MERINO, L. M. Effect of sugars on the rheological properties of acid caseinate-stabilized emulsion gels. **Food Hydrocolloids**, v.16, p. 321-331, 2002.

DONGOWSKI, G.; DRZIKOVA, B.; SENGE, B.; BLOCHWITZ, R.; GEBHARDT, E.; HABEL, A. Rheological behaviour of β -glucan preparations from oat products. **Food Chemistry**, v.93, p.279-291, 2005.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Texture and stability of aerated food emulsions - effects of buoyancy and Ostwald ripening. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.169-175, 2004a.

DUTTA, A.; CHENGARA, A.; NIKOLOV, A.D.; WASAN, D.T.; CHEN, K.; CAMPBELL, B. Destabilization of aerated food products: effects of Ostwald ripening and gas diffusion. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.177-184, 2004b.

EDUARDO, M.F. **Avaliação reológica e físico-química de acholatados e bebidas achocolatadas**. São Paulo, 2005. 108p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

EISNER, M.D.; WILDMOSER, H.; WINDHAB, E.J. Air cell microstructuring in high viscous ice cream matrix. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v.263, p.390-399, 2005.

EISNER, M.D.; JEELANI, S.A.K.; BERNHARD, L.; WINDHAB, E.J. Stability of foams containing proteins, fat particles and nonionic surfactants. **Chemical Engineering Science**, v.62, p.1974-1987, 2007.

FEDERICO, A.; KAUFMANN, G.H.; GALIZZI, G.E.; RABAL, H.; TRIVI, M.; ARIZAGA, R. Simulaion of dynamic speckle sequence and its application to the analysis of transient processes. **Optics Communications**, v.260, p.493-499, 2006.

FERNÁNDEZ, C.; AUSAR, S.F.; BADINI, R.G.; CASTAGNA, L.F.; BIANCO, I.D.; BELTRAMO, D.M. An FTIR spectroscopy study of the interaction between α_s -casein-bound phosphoryl groups and chitosan. **International Dairy Journal**, v.13, p.897-901, 2003.

FERNÁNDEZ, P.P.; MATINO, M.N.; ZARITZKY, N.E.; GUIGNON, B.; SANZ, P.D. Effects of locusta bean, xanthan and guar gums on the ice crystals a sucrose solution frozen at high pressure. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.507-515, 2007.

FOEGEDING, E.A.; LUCK, P.J. DAVIS, J.P. Factors determining the physical properties of protein foams. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.284-292, 2006.

FLOOD, A.E.; JOHNS, M.R.; WHITE, E.T. Mutarotation of D-fructose in aqueous-ethanolic solutions and its influence of crystallization. **Carbohydrate Research**, v.288, p.45-46, 1996.

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

FRANCISCO, A. Propriedades funcionais das fibras dietéticas. In: International Life Sciences Institute. ILSI Brasil. **Fibras, prebióticos e probióticos**, 2005.

FRUCTOSE INFORMATION CENTER. **Facts about fructose**. Disponível em: <http://www.fructose.org/benefits.asp>. Acesso em: 1 fev. 2008.

FUJIMOTO, J.; REIS, E.A.O.; PETRI, D.F.S. Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína. **Química Nova**, v.25, p.757-761, 2002.

GANZEVLES, R.A.; STUART, M.A.C.; VLIET, T.; JONGH, H.J. Use of polysaccharides to control protein adsorption to the air-water interface. **Food Hydrocolloids**, v.20, p.872-878, 2006.

GELITA. **Gelatina**: an element of life. Disponível em: <http://www.gelita.com/DGF-portuguese/index.html>. Acesso em: 29 jan. 2008.

GOFF, H.D. Ice cream. In: GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B., eds. **Lipid technologies and applications**. New York: Marcel Dekker, 1997a. cap.12, p.329-354.

GOFF, H.D. Colloidal aspects of ice cream: a review. **International Dairy Journal**, v.7, p.363-373, 1997b.

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.

GOFF, H.D. Formation and stabilisation of structure in ice cream and related products. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.7, p.432-437, 2002.

GONÇALVES, S.; ROMANO, A. Locust bean gum (LBG) as gelling agent for plant tissue culture media. **Scientia Horticulturae**, v.106, p.129-134, 2005.

GOODMAN, J.W. Statistical properties of laser speckle patterns. In: DAINITY, J.C., ed. **Laser speckle and related phenomena**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. p.9-75. (Topics in applied physics, v.9).

GRANGER, C.; SCHOPE, A.; LEGER, A.; BAREY, P.; CANSSELL, M. Influence of formulation on the thermal behavior of ice cream mix and ice cream. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.82, n.6, p.427-431, 2005a.

GRANGER, C.; BAREY, P.; VESCHAMBRE, P.; CANSELL, M. Physicochemical behavior of oil-in-water emulsions: influence of milk protein mixtures, glycerol ester mixtures and fat characteristics. ***Colloids and Surfaces B: biointerfaces***, v.42, p.235-243, 2005b.

GRANGER, C.; LEGER, A.; BAREY, P.; LANGENDORFF, V.; CANSELL, M. Influence of formulation on the structural network in ice cream. ***International Dairy Journal***, v.15, p.255-262, 2005c.

GUNASEKARAN, S.; AK, M.M. ***Cheese rheology and texture***. Boca Raton: CRC Press, 2003. cap.5, p.215-272.

GUZEY, D.; MCCLEMENTS, D.J. Characterization of β -lactoglobulin-chitosan interactions in aqueous solutions: a calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. ***Food Hydrocolloids***, v.20, p.124-131, 2006.

HAGIWARA, T.; HARTEL, R.W. Effect of sweetener, stabilizer, and storage temperature on ice recrystallization in ice cream. ***Journal of Dairy Science***, v.79, n.5, p.735-744, 1996.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. ***Óptica e física moderna***. Rio de Janeiro: LTC, 1991. v.4, cap.40, p.65-84.

HARTEL, R.W. Solid-liquid equilibrium: crystallization in foods. In: SCHWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R.W., eds. ***Physical chemistry of foods***. New York: Marcel Dekker, 1992. cap.2, p.47-81.

HIMAWAN, C.; STAROV, V.M.; STAPLEY, A.G.F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. ***Advances in Colloid and Interface Science***. v.122, p.3-33, 2006.

HUNTER, R.J. ***Introduction to modern colloid science***. New York: Oxford University Press, 1993. cap.4, p.97-130.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. ***Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz***. 3.ed. São Paulo: IAL, 1985. v.1, 533p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. ***Compendium of chemical terminology***. [eletronic version]. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/E02065.html>. Acesso em: 09 jan. 2008.

JARDINI, F.A. ***Avaliação da atividade antioxidante da romã (Punica granatum, L.). Participação das frações de ácidos fenólicos no processo de inibição da oxidação***. São Paulo, 2005. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

JARDINI, F.A.; MANCINI-FILHO, J. Avaliação da atividade antioxidante em diferentes extratos da polpa e sementes de romã (*Punica granatum, L.*). ***Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas***, v.43, p.137-147, 2007.

JOHANSSON, L.; VIRKKI, L.; ANTTILA, H.; ESSELSTROM, H.; TUOMAINEN, P.; STROHM, T.S. Hydrolysis of β -glucan. **Food Chemistry**, v.97, p.71-79, 2006.

KALNIN, D.; GARNAUD, G.; AMENITSCH, H.; OLLIVON, M. Monitoring fat crystallization in aerated food emulsions by combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction. **Food Research International**, v.35, p.927-934, 2002.

KANATT, S.R.; CHANDER, R.; SHARMA, A. Chitosan glucose complex: a novel food preservative. **Food Chemistry**, v.106, n.2, p.521-528, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/03088146>. Acesso em: 27 jun. 2007.

KASAPIS, S.; AL-MARHOABI, I.M.A. Structural properties of gelatin in mixture with sugar. In: WILLIAMS, P.A.; PHILLIPS, G.O., eds. **Gums and stabilisers for the food industry 12**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. p.437-449. (Special publication, n.294).

KEALY, T. Application of liquid and solid rheological technologies to the textural characterization of semi-solid foods. **Food Research International**, v.39, p.265-276, 2006.

KILARA, A. Interactions of ingredients in food systems: an introduction. In: GAONKAR, A.G., ed. **Ingredient interactions: effects on food quality**. New York: Marcel Dekker, 1995. cap.1, p.1-11.

LABBAFI, M.; THAKUR, R.K.; VIAL, C.; DJELVEH, G. Development of an on-line optical method for assessment of the bubble size and morphology in aerated food products. **Food Chemistry**, v.102, p.454-465, 2007.

LAI, G.; LI, Y.; LI, G. Effect of concentration and temperature on the rheological behavior of collagen solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.42, n.3, p.285-291, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/01418130>. Acesso em: 12 dez. 2007.

LAL, S. N. D.; O'CONNOR, C. J.; EYRES, L. Application of emulsifiers/ stabilizers in dairy products of high rheology. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.123-126, p.433-437, 2006.

LANNES, S.C.S. **Física industrial**: transmissão de calor. São Paulo: 2007 (Apostila).

LAPLANTE, S.; TURGEON, S.L.; PAQUIN, P. Effect of pH, ionic strength, and composition on emulsion stabilizing properties of chitosan in a model system containing whey protein isolate. **Food Hydrocolloids**. v.19, p.721-729, 2005.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C.G. Molecular aspects of cereal β -glucan functionality: physical properties, technological applications and physiological effects. *Journal of Cereal Science*, v.46, p.101-118, 2007a.

LAZARIDOU, A. BILIADERIS, C.G. Cryogelation phenomena in mixed skim milk powder-barley β -glucan-polyol aqueous dispersions. *Food Research International*, v.40, p.793-802, 2007b.

LAZARIDOU, A.; VAIKOUSI, H.; BILIADERIS, C.G. Impact of mixed-linkage (1-3, 1-4) β -glucans on physical properties of acid-set skim milk gels. *International Dairy Journal*, v.18, p.312-322, 2008a.

LAZARIDOU, A.; VAIKOUSI, H.; BILIADERIS, C.G. Effects of polyols on cryostructurization of barley β -glucans n physical properties of acid-set skim milk gels. *International Dairy Journal*, v.18, p.263-277, 2008b.

LEE, F.Y.; WHITE, C.H. Effect of ultrafiltration retentates and whey protein concentrates on ice cream quality during storage. *Journal of Dairy Science*, v.74, p.1170-1180, 1991.

LEIGHTON, A. On the calculation of the freezing point of ice cream mixes and of the quantities of ice separated during the freezing process. *Journal of Dairy Sciences*, v.10, p.300-308, 1927.

LESER, M.E.; SAGALOWICZ, L.; MICHEL, M.; WATZKE, H.J. Self-assembly of polar food lipids. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.123-126, p.125-136, 2006.

LIEW, M.Y.B.; GHAZALI, H.M.; YAZID, A.M.; LAI, O.M. Rheological properties of ice cream emulsion prepared from lipase-catalyzed transesterified palm kernel olein:anhydrous milk fat mixture. *Journal of Food Lipids*, v.8, p.131-146, 2001.

LIVNEY, T.M.; HARTEL, R.W. Ice recrystallization in ice cream: interactions between sweeteners and stabilizers. *Journal of Dairy Science*, v.80, p.447-456, 1997.

LIVNEY, T.M.; GOFF, H.D.; VERESPEJ, E. On the calculation of ice cream freezing curves. *Milchwissenschaft*, v.58, p.640-642, 2003.

LUCAS, T.; WAGENER, M.; BAREY, P.; MARIETTE, F. NMR assessment of mix and ice cream: effect of formulation on liquid water and ice. *International Dairy Journal*, v.15, p.1064-1073, 2005.

LYLY, M.; SALMENKALLIO-MARTTILA, M.; SUORTTI, T.; AUTIO K.; POUTANEN, K.; LAHTENMAKI, L. Influence of oat β -glucan preparation on the perception of mouthfeel and on rheological properties in beverage prototypes. *Cereal Chemistry*, v.80, n.5, p.536-541, 2002.

MAAR, J.H. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. cap.4, p.42-74.

MALECKA, M. Antioxidant properties of the unsaponifiable matter isolated from tomato seeds, oat grains and wheat germ oil. **Food Chemistry**, v.79, p.327-330, 2002.

MANCINI, F.; MONTANARI, L.; PERESSINI, D.; FANTOZZI, P. Influence of alginates concentration and molecular weight on functional properties of mayonnaise. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.35, p.517-525, 2002.

MARANGONI, A.G. Viscoelasticity. In: MARANGONI, A.G. **Fat crystal networks**. New York: Marcel Dekker, 2005. cap.4, p.143-159. (Food science and technology, 140).

MARCO, G.J. A rapid method for evaluation of antioxidants. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.45, p.594-598, 1996.

MARSHALL, R.T.; GOFF, H.D.; HARTEL, R.W. **Ice Cream**. 6.ed. New York: Kluwer Academic, Plenum Press, 2003. p.139-143.

MARTINEZ, A.; ORTIZ, C.; RABAL, H.; ARIZAGA, R.; TRIVI, M. Temporal evolution of speckle in foams. In: IBEROAMERICAN MEETING ON OPTICS, 5, LATIN AMERICAN MEETING ON OPTICS, LASERS AND THEIR APPLICATIONS, 8, Isla de Margarita, 2004. **Proceedings**. Bellingham: Spie, 2004. (SPIE, v.5622).

MARTÍNEZ-RUVACALBA, A.; CHORNET, E.; RODRIGUE, D. Viscoelastic properties of dispersed chitosan /santhan hydrogels. **Carbohydrate Polymers**. v.67, p.586-595, 2007.

MATHLOUTHI, M. Relationship between the structure and the properties of carbohydrates in aqueous solutions: solute-solvent interactions and the sweetness of D-fructose, D-glucose and sucrose in solution. **Food Chemistry**, v.13, p.1-16, 1984.

MELLO, K.G.P.C.; BERNUSO, L.C.; PITOMBO, R.N.M.; POLAKIEWICZ, B. Synthesis and physicochemical characterization of chemically modified chitosan by succinic anhydride. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.49, p.665-668, 2006.

MEZZENGA, R.; SCHURTENBERGER, P.; BURBIDGE, A.; MICHEL, M. Understanding foods as soft materials. **Nature Materials**, v.4, n.10, p.729-740, 2005.

MEZZENGA, R. Equilibrium and non-equilibrium structures in complex food systems. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.674-682, 2007.

MILLER-LIVNEY, T.; HARTEL, R.W. Ice recrystallization in ice cream: interactions between sweeteners and stabilizers. **Journal of Dairy Science**, v.80, n.3, p.447-456, 1997.

MILLER, H.E. A simplified method for evaluation of antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.25, p.31-46, 2003.

MOUNSEY, J.S.; O'KENNEDY, B.T.; FENELON, M.A.; BRODKORB, A. The effect of heating on β -lactoglobulin-chitosan mixtures as influenced by pH and ionic strength. *Food Hydrocolloids*, v.22, p.65-73, 2008.

MORETTI, R.H. *Elaboração de sorvetes*. 2.ed. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia, 1979. 118p

MORGADO, N.; GALLEGUILLOS, A.; SANHUELA, J.; GARRIDO, A.; NIETO.; VALENZUELA, A. Effect of the degree of hydrogenation of dietary fish oil on the trans fatty and content and enzymatic activity of rat hepatic microsomes. *Lipids*, v.33, p.669-673, 1998.

MOSCHAKIS, T.; MURRAY, B.S.; DICKINSON, E. Microstructural evolution of viscoelastic emulsions stabilized by sodium caseinate and xanthan gum. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.284, p.714-728, 2005.

MOSQUIM, M.C.A. *Fabricando sorvetes com qualidade*. São Paulo: Fonte Comunicações, 1999. 120p.

MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. *Vetor*, v.16, p.37-45, 2006.

MUSE, M.R.; HARTEL, R.W. Ice cream structural elements that affect melting rate and hardness. *Journal of Dairy Science*, v.87, p.1-10, 2004.

MYLLÄRINEN, P.; BUCHERT, J.; AUTIO, K. Effect of transglutaminase on rheological properties and microstructure of chemically acidified sodium caseinate gels. *International Dairy Journal*, v.17, p.800-807, 2007.

NAITO, Y.; TAGO, K.; NAGATA, T.; FURUYA, M.; SEKI, T.; KATO, H.; MORIMURA, T.; OHARA, N. A 90-day ad libitum administration toxicity study of oligoglucosamine in F344 rats. *Food and Chemical Toxicology*, v.45, p.1575-1587, 2007.

NARINE, S.S.; MARANGONI, A.G. Microscopic and rheological studies of fat crystals networks. *Journal of Crystal Growth*, v.198/199, p.1315-1319, 1999.

NARSIMHAN, G. Emulsions. In: SCHWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R.W., ed. *Physical chemistry of foods*. New York: Marcel Dekker, 1992. cap.6, p.307-386.

NOVALES, B.; PAPINEAU, P.; SIRE, A.; AXELOS, M.A.V. Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis. *Colloids and Surfaces A: physicochemical engineering aspects*, v.221, p.81-89, 2003.

O'BRIEN, R.D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. Boca Raton: CRC Press, 2004. cap.4, p.235-289.

OLIVEIRA, A.L.; SILVA, M.G.F.; SOBRAL, P.J.A.; OLIVEIRA, C.A.F.; HABITANTE, A.M.Q.B. Propriedades físicas de misturas para sherbet de mangaba. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.40, n.6, p.581-586, 2005.

ONG, A.S.H.; CHOO, Y.M.; OOI, C.K. Developments in palm oil. In: Hamilton, R.J., ed. **Developments in oils and fats**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. cap.6, p.153-191.

OULAMARA, A.; TRIBILLON, G.; DUVERNY, J. Biological activity measurements on botanical specimen surfaces using a temporal decorrelation effect of laser speckle. **Journal of Modern Optics**, v.36, p.136-139, 1989.

PAOLETTI, F.; NARDO, N.; SALEH, A.; QUAGLIA, G.B. Back extrusion test on emulsions stabilized with whey protein concentrates. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.28, p.616-619, 1995.

PASSONI, I.; PRA, A.D.; RABAL, H.; TRIVI, M.; ARIZAGA, R. Dynamic speckle processing using wavelets based entropy. **Optics Communication**, v.246, p.219-228, 2005.

PATINO, J.M.R.; SÁNCHEZ, C.C.; NIÑO, M.R.R. Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations. **Advances in Colloid and Interface Science**, disponível online. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00018686>. Acesso em: 11 jan. 2008.

PATMORE, J.V.; GOFF, H.D.; FERNANDES, S. Cryo-gelation of galactonannans in ice cream model systems. **Food Hydrocolloids**, v.17, n.2, p.161-169, 2003.

PESSONI, R.A.B.; OLMEDO, P.M.O.; CLEMENTE-FILHA, A.G.; FIGUEIREIDO-RIBEIRO, R.C.L. Produção de concentrados de frutose por inulinasas de *Penicillium janczewskii* e atividade sobre o nível de glicose plasmática em ratos diabéticos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, p.373-377, 2004.

PETERSON, D.M. Oat antioxidants. **Journal of Cereal Science**, v.33, p.115-129, 2001.

PIAZZA, L.; GIGLI, J.; BULBARELLO, A. Interfacial rheology study of espresso coffee foam structure and properties. **Journal of Food Engineering**, v.84, p.420-429, 2008.

POLLARD, M.A.; KELLY, R.; WAHL, C.; FISCHER, P.; WINDHAB, E.; EDER, R.; AMADÓ, R. Investigation of equilibrium solubility of a carob galactomannan. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.683-692, 2007.

PRASHANTH, K.V.H.; THARANATHAN, R.N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. **Trends in Food Science and Technology**, v.18, p.117-131, 2007.

QUEVEDO, R.; AGUILERA, J.M. Characterization of food surface roughness using the glistening points method. **Journal of Food Engineering**, v.65, p.1-7, 2004.

RANHOTRA, G.S.; GELROTH, J.A. Food uses of oats. In: WELCH, R.W., ed. **The oat crop: production and utilization**. London: Chapman & Hall, 1995. cap.13, p.409-503.

RAO, M.A. Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. In: RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. cap.2, p.25-57.

RAO, M.A. Measurement of flow and viscoelastic properties. In: RAO, M.A. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Gaithersburg: Aspen Publishers, 1999. cap.3, p.59-139.

REDDY, V.; UROOJ, A.; KUMAR, A. Evaluation of antioxidant activity of some plant extracts and their application in biscuits. **Food Chemistry**, v.90, p.317-321, 2005.

REGAND, A.; GOOF, H.D. Ice recrystallization in ice cream as affected by ice structuring proteins from winter wheat grass. **Journal of Dairy Science**, v.89, n.1, p.49-57, 2006.

REINER, M. The Deborah Number. **Physics Today**, v.17, n.1, p.62, 1964.

RELKIN, P.; AIT-TALEB, A.; SOURDEL, S.; FOSSEUX, P.Y. Thermal behavior of fat droplets as related to adsorbed milk proteins in complex food emulsions. A DSC study. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.80, n.8, p.741-746, 2003.

RESENDE, J.V.; SILVEIRA JUNIOR, V. Medidas da condutividade térmica efetiva de modelos de polpas de frutas no estado congelado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.22, p.177-183, 2002.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v.31, p.603-632, 2006.

RODRÍGUEZ, M.S.; ALBERTENGO, L.A.; AGULLÓ, E. Emulsification capacity of chitosan. **Carbohydrates Polymers**, v.48, p.271-276, 2002.

SADAR, L.N. **Rheological and textural characteristics of copolymerized hydrocolloidal solutions containing curdlan gum**. Maryland, 2004. 123p. Master Thesis - Faculty of the Graduate School - University of Maryland.

SAGALOWICZ, L.; MEZZENGA, R.; LESER, M.E. Investigating reversed liquid crystalline mesophases. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.11, p.224-229, 2006.

SALEEM, Q.; WILDMAN, R.D.; HUNTLEY, J.M.; WHITWORTH, M.B. Material properties of semi-sweet biscuits for finite element modeling of biscuit cracking. *Journal of Food Engineering*, v.68, p.19-32, 2005.

SCHRAMM, G. *Reologia e reometria*: fundamentos teóricos e práticos. São Paulo: Artliber, 2006. 160p.

SCHWARTZBERG, H.G.; HARTEL, R.W. *Physical chemistry of foods*. New York: Marcel Dekker, 1992. 747p.

SEGALL, K.I.; GOOF, H.D. A modified ice cream processing routine that promotes fat destabilization in the absence of added emulsifier. *International Dairy Journal*, v.12, p.1013-1018, 2002a.

SEGALL, K.I.; GOFF, H.D. Secondary adsorption of milk proteins from the continuous phase to the oil-water interface in dairy emulsions. *International Dairy Journal*, v.12, p.889-897, 2002b.

SEMENOVA, M.G.; ANTIPOVA, A.S.; BELYAKOVA, L.E. Food protein interactions in sugar solutions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v.7, p.438-444, 2002.

SENAI. Escolas Técnicas do Estado de São Paulo. Escola Horácio Augusto da Silveira e Escola SENAI José Polizotto. *Processamento de alimentos II*. 2.ed. São Paulo: SENAI, 2004. v.1, 130p.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J.K.V.; JEON, Y.J. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science and Technology*, v.10, p.37-51, 1999.

SHALLENBERGER, R.S.; BRICH, G.G. *Sugar chemistry*. Westport: Avi Publishing, 1975. 221p.

SILVA, K.; BOLINI, H.M.A. Avaliação sensorial de sorvete formulado com produto de soro ácido de leite bovino. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.26, p.116-122, 2006.

SILVA JUNIOR, E.; SILVA, E.R.; MURAMATSU, M.; LANNES, S.C.S. Evolução temporal da microestrutura de sorvetes. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.42, p.14, 2006.

SILVA JUNIOR, E.; SILVA, E.R.; MURAMATSU, M.; LANNES, S.C.S. Collapse in dairy foams studied by dynamic speckles. *Food: new options for the industry*. Wageningen: Elsevier, 2007.

SILVA JUNIOR, E.; SILVA, E.R.; FAVORETTO JUNIOR, M.; MURAMATSU, M.; LANNES, S.C.S. Biospeckle: an innovative technique in bread analysis. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.43, p.6, 2007.

SILVA JUNIOR, E.; MELLO, K.G.P.C.; POLAKIEWICZ, B.; LANNES, S.C.S. Palm fat and N-succinyl chitosan: effect on texture and melting rate of ice creams. In:

CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE ÓLEOS E GORDURAS, 12, Florianópolis, 2007. **Proceedings**. Campinas: SBOG, p. 1-6, 2007.

SILVA, E.R.; SILVA JUNIOR, E.; LANNES, S.C.S.; MURAMATSU, M. Dynamic speckles as a monitoring tool on ice cream melting. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 30, São Lourenço, 2007. **Anais**. São Paulo: SBF, 2007. p.254-257.

SILVA, E.R. **Estudo das propriedades do biospeckle e suas aplicações**. São Paulo, 2007. 138p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Física - Universidade de São Paulo.

SILVA, E.R.; SILVA JUNIOR, E.; FAVORETTO JUNIOR, M.; LANNES, S.C.S.; MURAMATSU, M. Application of biospeckle phenomenon of leavening process in breadmaking. In: IBEROAMERICAN CONFERENCE ON OPTICS AND, 6, LATINAMERICAN MEETING ON OPTICS, LASERS AND APPLICATIONS, 9, Campinas, 2007. **Proceedings**. New York: Springer, 2007. p.1484-1488.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.M. Analysis of phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods Enzymology**, v.299, p.152-178, 1999.

SOFJAN, R.P.; HARTEL, R.W. Effects of overrun on structural and physical characteristics of ice cream. **International Dairy Journal**, v.14, p.255-262, 2004.

SORVETES E CASQUINHAS. **História do sorvete**. n.2, p.26, 2003.

SOSA-HERRERA, BERLI, C.L.A.; MARTÍNEZ-PADILLA, L.P. Physicochemical and rheological properties of oil-in-water emulsions prepared with sodium caseinate/gellan gum mixtures. **Food Hydrocolloids**, v.22, n.5, p.934-942, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0268005X>. Acesso em: 14/10/2007.

SPEICIENE, V.; GUILMINEAU, F.; KULOZIK, U.; LESKAUSKAITE, D. The effect of chitosan on the properties of emulsion stabilized by whey protein. **Food Chemistry**, v.102, p.1048-1054, 2007.

STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. East Lansing: Freeman Press, 1996. 3-47.

STEPHEN, A.M.; CHURMS, S.C. Gums and mucilages. In: Stephen, A.M. **Food polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. cap.12, p.377-440.

SUI, W.; WANG, Y.; DONG, S.; CHEN, Y. Preparation and properties of an amphiphilic derivative of succinyl-chitosan. **Colloids and surfaces A: physicochemical engineering aspects**, v.316, n.1/3, p.171-175, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09277757>. Acesso em: 13/fev. 2008.

TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.V. Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering*. v.67, p.147-156, 2005.

THAKUR, R.K.; VIAL, C.; DJELVEH, G. Combined effects of process parameters and composition on foaming of dairy emulsions at low temperature in an agitated column. *Journal of Food Engineering*. v.68, p.335-347, 2005.

THANASUKARN, P.; PONGSAWATMANIT, R.; MCCLEMENTS, D.J. Influence of emulsifier type on freeze-thaw stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, v.18, p.1033-1043, 2004.

TIMM, F. *Fabricación de helados*. Zaragoza: Acribia, 1989. p. 42-57

TOLSTOGUZOV, V. Some thermodynamic considerations in food formulations. *Food Hydrocolloids*, v.17, p.1-23, 2003.

TOSH, S.M.; BRUMMER, Y.; WOOD, P.J.; WANG, Q.; WEISZ, J. Evaluation of structure in the formation of gels by structurally diverse (1→3)(1→4)-β-D-glucans from four cereal and one lichen species. *Carbohydrate Polymers*, v.57, p.249-259, 2004.

TRGO, C.; KOXHOLT, M.; KESSLER, G. Effect of freezing point and texture regulation parameters on the initial ice crystal growth in ice cream. *Journal of Dairy Science*, v.82, n.3, p.460-465, 1999.

TUNG, M.A.; PAULSON, A.T. Rheological concepts for probing ingredients interactions in food systems. In: GAONKAR, A.G., ed. *Ingredient interactions: effects on food quality*. New York: Marcel Dekker, 1995. cap.3, p.45-83.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. *Tabela Brasileira de Composição de Alimentos*. Disponível em: <http://www.fcf.usp.br/tabela/>. Acesso em: 19 fev. 2008.

VALDERRAMA, J.M.; RODRIGUEZ, A.M.; RUIZ, M.J.G.; MILLER, R.; LANGEVIN, D.; VÍLCHEZ, M.A.C. Foams and emulsions of β-casein examined by interfacial rheology.. *Colloids and surfaces A: physicochem engineering aspects*, disponível online. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/09277757>. Acesso em: 15/02/2008.

VAN AKEN, G.A. Aeration of emulsion by whipping. *Colloid and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v.190, p.333-354, 2001.

VAN DER LINDEN, E.; SAGIS, L.; VENEMA, P. Rheo-optics and food systems. *Current opinion in colloid and interface science*, v.8, p.349-358, 2003.

VEGA, C.; GOFF, H.D. Phase separation in soft-serve ice cream mixes: rheology and microstructure. *International Dairy Journal*, v.15, p.249-254, 2005.

VIDAL, J.R.M.B.; PELEGRINE, D.H.; GASPARETO, C.A. Efeito da temperatura no comportamento reológico da polpa de manga (*mangífera indica* L-Leitt). **Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas**, v.24, p.39-42, 2004.

VIEIRA, T.M.F.S.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; OETTERER, M. Uso do óleo de palma em alimentos. **Boletim SBCTA**. v.31, n.2, p.186-191, 1997.

VISCIDI, K.A.; DOUGHERTY, M.P.; BRIGGS, J.; CAMIRE, M.E. Complex phenolic compounds reduce lipid oxidation in extruded oat cereals. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.37, p.789-796, 2004.

VORAGEN, A.G.J. Technological aspects of functional food-related carbohydrates. **Trends in Food Science and Technology**, v.9, p.328-335, 1998.

WALSTRA, P.; SMULDERS, P.E.A. Emulsion formation. In: BINKS, B.P., ed. **Modern aspects of emulsion science**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. cap.2, p.56-99.

WINTEROWD, J.G.; SANDFORD, P.A. Chitin and chitosan. In: STEPHEN, A.M., ed. **Food polysaccharides and their applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. cap.13, p.441-462. (Food science and technology, 67).

YANG, T.C.; CHOU, C.C.; LI, C.F. Preparation, water solubility and rheological property of the N-alkylated mono or disaccharide chitosan derivatives. **Food Research International**, v.35, p.707-713, 2002.

ZHANG, Z.; GOFF, H.D. On fat destabilization and composition of the air interface in ice cream containing saturated and unsaturated monoglyceride. **Internacional Dairy Journal**, v.15, p.495-500, 2005.

ZHU, A.P.; YUAN, L.H.; CHEN, T.; WU, H.; ZHAO, F. Interactions between N-succinyl chitosan and bovine serum albumin. **Carbohydrates Polymers**, v.69, p.363-370, 2007.

ANEXO I

Balanceamento de Formulações

BALANCEAMENTO DE FORMULAÇÕES

A produção de um bom sorvete, com padrão repetido de qualidade depende do correto balanceamento entre os diversos ingredientes que compõem a formulação.

Para se fazer o balanceamento, deve-se conhecer a composição dos ingredientes que estão disponíveis à formulação.

O quadro abaixo traz a composição dos principais ingredientes empregados na manufatura de sorvetes, com quantidades expressas em percentagens (%).

Ingrediente	Água	Gordura	Açúcares	SNGL	Outros sólidos	Sólidos totais
Água	100	0	0	0	0	0
Leite integral	87	4	0	9	0	13
Leite desnatado	91	0	0	9	0	9
Leite em pó integral	3	26	0	71	0	97
Leite em pó desnatado	3	1	0	96	0	97
Soro de leite em pó	3	3	0	94	0	97
Pó para chantilly	2	23	47	28	0	98
Creme de leite	68	26	0	6	0	32
Gordura vegetal	0	100	0	0	0	100
Leite condensado	27	8	45	20	0	73
Sacarose	0	0	100	0	0	100
Glucose em pó	2	0	98	0	0	98
Glucose líquida	20	0	80	0	0	80
Manteiga	16	82	0	2	0	84
Cacau em pó	5	11	0	0	84	95
Frutas (média)	85	1	12	0	2	15
Emulsificante	0	0	0	0	100	100

ANEXO II

Legislação de Interesse

Portaria 29 de 13 de janeiro de 1998

Aprova o Regulamento Técnico referente a Alimentos para Fins Especiais

Portaria 371 de 26 de abril de 1999

Aprova a extensão de uso do aditivo INS 473 Ésteres de Sacarose de Ácidos Graxos com as funções estabilizante e emulsificante para os produtos Bebidas não Alcoólicas, Gaseificadas ou não Gaseificadas e Gelados Comestíveis.

Portaria 376 de 26 de abril de 1999

Aprova a inclusão dos aditivos INS 461 metilcelulose e INS 464 Hidroxipropil Metilcelulose na Legislação Brasileira nas funções Espessante e Estabilizante, de acordo com as condições mencionadas.

Resolução 384 de 05 de agosto de 1999

Aprova o "Regulamento técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo suas Funções e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 3- Gelados Comestíveis".

Portaria 386 de 05 de agosto de 1999

Aprova o "Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções", contendo os Procedimentos para Consulta da Tabela e a Tabela de Aditivos Utilizados Segundo as Boas Práticas de Fabricação.

RDC 12 de 02 de janeiro de 2001

Aprova o Regulamento Técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos.

RDC 259 de 20 de setembro de 2002

Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados.

RDC 267 de 25 de setembro de 2003

Dispõe sobre o Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para Estabelecimentos Industrializadores de Gelados Comestíveis e a Lista de Verificação das Boas Práticas de Fabricação para Estabelecimentos Industrializadores de Gelados Comestíveis.

RDC 266 de 22 de setembro de 2005

Aprova o "Regulamento técnico para gelados comestíveis e preparados para gelados comestíveis".

ANEXO III

Curva de Congelamento de Sorvetes (Passo-a-Passo)

O exemplo abaixo indica a aplicação da sequência de cálculos descrita no levantamento de curvas de congelamento:

Calcular o ponto de congelamento inicial de uma mistura para sorvetes que contém 10% de sólidos não gordurosos de leite (SNGL), 12% de sacarose, 4% de xarope de glicose 42 DE e 60% de água.

1º passo – todos os açúcares que tomam parte na formulação devem ser “convertidos” em sacarose, usando a Equação 5. Então:

$$SE = (\% SNGL \times 0,545) + \% S + (\% XG 42 DE \times 0,8)$$

Logo,

$$SE = (10 \times 0,545) + 12 + (4 \times 0,8) = 20,65$$

2º passo – expressar a quantidade acima, em g sacarose/ 100g de água, conforme a Equação 6:

$$g \text{ sacarose/ } 100g \text{ água} = SE \times 100 / \% \text{ água na formulação}$$

$$g \text{ sacarose/ } 100g \text{ água} = 20,65 \times 100/60$$

$$g \text{ sacarose/ } 100g \text{ água} = 34,42 \text{ g sacarose/ } 100g \text{ água}$$

3º passo – com base no Quadro 2, por cálculo proporcional, estimar qual a contribuição dos açúcares para o ponto de congelamento da mistura. Então:

$$33g \text{ sacarose/ } 100g \text{ água} \longrightarrow 2,03 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$34,42g \text{ sacarose/ } 100g \text{ água} \longrightarrow x \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$X = 2,18 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

4º passo – calcular a contribuição relativa aos sais minerais contidos nos sólidos não gordurosos de leite, com base na Equação 7.

$$DPC_{\text{Sais}} = (SNGL) \times 2,37 / \% \text{ água na formulação}$$

$$DPC_{\text{Sais}} = 10 \times 2,37 / 60$$

$$DPC_{Sais} = 0,40 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Portanto, o efeito total dos solutos sobre o ponto de congelamento do sorvete, conforme a Equação 8 será:

$$DPC_{Total} = DPC_{SE} + DPC_{Sais}$$

$$DPC_{Total} = 2,18 + 0,40$$

$$DPC_{Total} = 2,58 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Como a presença dos solutos leva ao abaixamento do ponto de congelamento em relação à temperatura de solidificação da água pura, introduzimos o sinal negativo. Assim:

$$DPC_{Total} = -2,58 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Este valor corresponde ao ponto inicial de congelamento da mistura processada. A partir dele, para porcentagens sucessivas da água que vai solidificando na mistura à medida que o processo de batimento e aeração é completado no interior da máquina produtora, refazendo os cálculos teremos condições de traçar a curva de congelamento para a formulação em questão.

Quando 10% da água da formulação estiverem congelados, os 90% remanescentes ainda estarão na fase líquida. Sabendo que a fração inicial do solvente era de 60%, teremos $60 \times 0,90 = 54\%$ de água em estado líquido. Assim, o Equivalente em Sacarose na Mistura será $20,65 \times 100/54 = 38,24 \text{ g/ } 100\text{g}$ água. A partir da tabela, calculamos que a esta concentração de açúcar, corresponde um impacto no ponto de congelamento igual a $2,35 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A contribuição trazida pelos sais para o efeito crioscópico observado no sistema é de $10 \times 2,37/54 = 0,43 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Então, a nova temperatura de congelamento da mistura será $- 2,78 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (resultado com sinal negativo da soma $2,35 + 0,43$).

Ao congelarmos sucessivamente, 20, 30, ... 80% de água na mistura, as novas temperaturas associadas à solidificação do sistema para aquela concentração de solutos podem ser estabelecidas pela mesma seqüência de raciocínio anterior, de modo a termos um conjunto de pares de pontos para a porcentagem de água congelada a cada temperatura, nos permitindo traçar a curva de congelamento da mistura processada.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Comitê de Ética em Pesquisa - CEP**

Ofício CEP nº 24/2007

São Paulo, 06 de março de 2007.

Ilmo(a). Sr(a).
Elieste Silva Junior
Orientadora Profa. Suzana Caetano da Silva Lannes
FBT

Prezado(a) Senhor(a),

O Comitê de Ética em Pesquisa da FCF/USP, em reunião realizada em 05 de março de 2007, **APROVOU** o projeto "Formulações especiais para sorvetes" (Protocolo CEP nº 414) apresentado por Vossa Senhoria.

Lembramos que após a execução de 50% do cronograma do projeto, deverá ser apresentado um relatório parcial, de acordo com o Artigo 18 – item C, da Portaria FCF-111/97.

Atenciosamente,

Profa. Dra. Valentina Porta
Coordenadora do Comitê de Ética Pesquisa
FCF/USP