



**EFEITO DA ADIÇÃO DE GOMAS XANTANA E
LOCUSTA NA CINÉTICA DE INIBIÇÃO DE
CRISTALIZAÇÃO DE AÇÚCARES EM DOCE
DE LEITE**

GABY PATRICIA TERÁN-ORTIZ

1998

GABY PATRICIA TERÁN-ORTIZ

**EFEITO DA ADIÇÃO DE GOMAS XANTANA E
LOCUSTA NA CINÉTICA DE INIBIÇÃO DE
CRISTALIZAÇÃO DE AÇÚCARES EM DOCE
DE LEITE**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras, como parte das exigências do Curso
de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos,
para obtenção do grau de Mestre**

Orientador

Prof. Dr. Eng. José Cal-Vidal

**LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
1998**

Ficha Catalográfica preparada pela Seção de Classificação e Catalogação da
Biblioteca Central da UFLA

Terán-Ortiz, Gaby Patricia.

Efeito da adição de gomas xantana e locusta na cinética de inibição
de cristalização de açúcares em doce de leite / Gaby Patricia Terán-
Ortiz. – Lavras: UFLA, 1998.

80p. : il.

Orientador: José Cal-Vidal.

Dissertação (Mestrado) - UFLA.

Bibliografia.

1. Açúcar - Cristalização. 2. Doce de leite. 3. Inibidor de
cristalização 4. Hidrocolóide. 5. Tecnologia de alimento. 6.
Armazenamento. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-637.142

-664.153

GABY PATRICIA TERÁN-ORTIZ


**EFEITO DA ADIÇÃO DE GOMAS XANTANA E
LOCUSTA NA CINÉTICA DE INIBIÇÃO DE
CRISTALIZAÇÃO DE AÇÚCARES EM DOCE
DE LEITE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras, como parte das exigências do Curso
de Pós - Graduação em Ciência dos Alimentos,
para obtenção do grau de Mestre.

APROVADA em 05 de março de 1998

Prof. Dr. Luiz Ronaldo de Abreu **UFLA**

Prof. Dr. Sebastião César Brandão **UFV**


Prof. Dr. José Cal-Vidal
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

A Deus,

Aos meus pais, Oscar e Eloina,

OFEREÇO

A minha filha Anna Isis,

que é Luz e Vida

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência dos Alimentos, pela oportunidade para realizar o curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, professor e pesquisador, Dr. Eng. José Cal-Vidal, pela confiança, apoio, ensinamentos e orientação.

Ao Prof.Dr. Luiz Ronaldo de Abreu, pela orientação e ajuda para a realização deste trabalho.

Ao meu marido, Vladimir, pelo amor, incentivo e auxílio constante.

À Cooperativa Agrícola Alto Rio Grande, pela utilização dos equipamentos para elaboração do doce de leite e pela ajuda de seus funcionários no processamento.

Ao Departamento de Biologia, na pessoa da Prof^a. Lisete Chama Davide, pelo empréstimo da ocular milimetrada no auxílio das análises microscópicas. Ao Prof. Júlio Silvío de Sousa Bueno Filho pelo auxílio na análise de dados.

A minhas irmãs, Virginia, Carolina e Claudia, pelo carinho, incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Aos colegas do Curso de Mestrado em Ciência de Alimentos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência de Alimentos, pelo convívio e amizade.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 A estrutura cristalina.....	3
2.2 A formação de cristais.....	6
2.3 Cristalização de açúcares em doce de leite.....	15
2.3.1 Inibidores de cristalização.....	20
2.4 Cinética de cristalização da lactose.....	23
2.4.1 Efeito da temperatura e concentração do meio.....	23
2.4.2 Efeito de sistemas lactose-sacarose.....	24
2.4.3 Efeito de outros fatores.....	28
2.5 A viscosidade como tentativa de controle de crescimento de cristais.....	28
2.6 Microestrutura de açúcares.....	33
2.7 Hidrocolóides.....	35
2.7.1 Goma Xantana.....	37
2.7.2 Goma Locusta.....	41
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1 Preparo das amostras.....	42
3.2 Análises microestruturais.....	45
3.3 Viscosidade das amostras.....	47
3.4 Análise estatística.....	47
4 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Influência da goma Xantana sobre a viscosidade do doce de leite.....	48
4.2 Influência da goma Locusta sobre a viscosidade do doce de leite.....	49
4.3 Tamanho do cristal de açúcar em função do tempo.....	49
4.4 Cinética de inibição de cristalização de açúcares em função da concentração da goma Xantana.....	55

4.5 Cinética de inibição de cristalização de açúcares em função da concentração da goma Locusta.....	66
5 CONCLUSÕES.....	70
ANEXOS.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

RESUMO

TERÁN-ORTIZ, Gaby Patricia. Efeito da adição de gomas Xantana e Locusta na cinética de inibição de cristalização de açúcares em doce de leite. Lavras: UFLA, 1998. 80p. (Dissertação - Mestrado em Ciência dos Alimentos)¹

Com o intuito de minimizar a formação de cristais de açúcar em doce de leite pelo uso de hidrocolóides e verificar a cinética de inibição de cristais de açúcar durante o armazenamento em função destes, foram adicionadas as gomas Xantana e Locusta durante a fabricação de doce de leite. Para verificar a inibição de cristais de açúcar, utilizou-se a velocidade de crescimento dos cristais e a concentração do hidrocolóide utilizado, sendo o grau de crescimento do cristal visualizado e calculado por microscopia ótica com filtro polarizador. Os resultados obtidos permitiram avaliar a dependência do efeito inibitório dos hidrocolóides com a concentração deste, a temperatura de armazenamento e ponto de amostragem. O crescimento do cristal em função do tempo obedece a uma equação linear, e o efeito inibitório diminui com a redução na concentração do hidrocolóide adicionado, o aumento da temperatura e a proximidade à superfície de amostragem. A viscosidade, foi considerada, nas amostras de doce de leite sob estudo, o fator responsável pela inibição de cristais de açúcar.

¹ Orientador: Prof. Dr. José Cal-Vidal - UFLA. Membros da banca: Prof. Dr. Luiz Ronaldo de Abreu - UFLA e Prof. Dr. Sebastião César Brandão - UFV

ABSTRACT

EFFECTS OF XANTHAN GUM AND LOCUST BEAN GUM ON KINETICS OF CRYSTAL SUGAR INHIBITION ON "DOCE DE LEITE"

With the aim of minimizing the formation of crystals sugar on "doce de leite" using hydrocolloids and to estimate their inhibition kinetics during storage, Xanthan gum and Locust bean gum were added on various concentrations during the manufacturing of "doce de leite". To establish the inhibition crystals sugar, the crystals growth velocity and the concentration of the utilized hydrocolloids, were used as the main parameters, while the size of the crystal by the time was determined and calculated with an optical microscope and a polarizing filter. The results obtained allowed to show the existence of dependence of the inhibitory effect by hydrocolloids and their concentration, temperature of storage and sampling depth. It was also possible to observe the growth of the crystals in relation of time, followed a linear equation and the inhibitory effect decrease as hydrocolloid concentration depress, higher temperature and sampling location. The viscosity of the samples on "doce de leite" under study evaluated was considered the main factor responsible for the inhibition of sugar crystals on "doce de leite".

1 INTRODUÇÃO

A textura de certos produtos alimentícios é afetada pela possível cristalização de seus açúcares durante o armazenamento. No passado, o controle desta cristalização em alimentos foi mais arte que ciência. Hoje em dia, avanços nas áreas de cristalização e teorias da transição vítrea nos fazem entender melhor os parâmetros que afetam a cristalização de açúcares, permitindo assim o seu controle em alimentos. A cristalização de açúcares tem sido estudada sob variadas condições, e os resultados mostram que a velocidade de crescimento dos cristais depende de vários fatores.

A viscosidade, entre outros, interfere na velocidade de crescimento dos cristais, controlando a difusão das moléculas, sendo que altas viscosidades diminuem a mobilidade molecular, retardando o crescimento do cristal. Hidrocolóides são utilizados em alimentos por terem a capacidade de aumentar a viscosidade destes, sendo as gomas Xantana e Locusta utilizadas na formulação de quase todos os segmentos da área alimentícia devido às suas propriedades de alta solubilidade, estabilidade sob variadas condições, aumento da viscosidade das soluções, entre outros.

O doce de leite é um produto obtido da concentração de uma mistura tendo como principais componentes o leite e o açúcar. No final de seu processamento, constitui-se numa solução supersaturada de lactose que se cristaliza com o resfriamento. Estes cristais conferem ao doce uma textura arenosa, constituindo assim um importante problema tecnológico. A formação destes cristais é lenta, ocorrendo durante o armazenamento e é dificultada pela viscosidade do doce.

O doce de leite é um meio de conservar o leite por longos períodos a um custo baixo e com valor nutritivo considerável, já que o leite tem uma balanceada composição em nutrientes, resultando em elevado valor biológico. Aliado às características de estabilidade biológica e ao fato de ser agradável ao paladar, é um produto que pode contribuir com importante parcela de proteínas, calorias, vitaminas e minerais na dieta nacional.

Este estudo tem como objetivo investigar o crescimento de cristais de açúcares em doce de leite e a cinética de inibição da cristalização durante o armazenamento, fazendo uso dos hidrocolóides Xantana e Locusta em várias concentrações.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A estrutura cristalina

A estrutura dos sólidos pode variar das formas simples às mais complexas - cristalinas ou amorfas -, de acordo com as condições geométricas dadas pela ligações e o acondicionamento dos átomos e moléculas (Aguilera e Stanley, 1990).

De acordo com McCabe, Smith e Harriot (1993), o cristal é o tipo de matéria inanimada mais organizado e, segundo Bunn (1972), constitui o estado mais estável, possuindo a menor energia livre (energia disponível). Caracteriza-se por suas partes componentes (átomos, moléculas ou íons) estarem arranjadas nas chamadas redes espaciais, sendo que as distâncias entre os átomos de um cristal de qualquer material concreto são constantes e características do mesmo. Um macrocristal é constituído pela repetição, em três dimensões, de uma unidade básica de átomos, íons ou moléculas, dispostos geometricamente de uma determinada maneira (Rosenberg, 1982).

Segundo Flint (1966), o cristal é um corpo sólido de estrutura reticular, se não tiver esta estrutura, o corpo é denominado amorfo. A substância sólida amorfa carece de forma geométrica natural e de uma estrutura interna regular, sendo suas partículas distribuídas irregularmente como nos líquidos. Por isso, os corpos sólidos amorfos são considerados como líquidos sobrefundidos e se caracterizam principalmente pela falta de uma temperatura nítida de fusão e pela isotropia, ou seja, invariabilidade das propriedades com a mudança de direção. Este estado é também denominado de estado vítreo, segundo Goff (1992), sendo

caracterizado como um líquido com viscosidade bastante elevada (10^{12} - 10^{14} Pa.s) que flui, mas com uma taxa de difusão molecular muito lenta.

Os sólidos cristalinos se classificam em cinco tipos principais, sendo que muitos cristais possuem características e propriedades que os colocam em posições intermediárias em relação a esta classificação. Estes variam no tipo e resistência da ligação entre os átomos ou íons constituintes, e nas propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas: 1) os metais são formados de átomos de elementos eletropositivos; 2) os cristais iônicos são formados por combinações de elementos altamente eletropositivos e eletronegativos; 3) os cristais de valência são formados por combinações dos elementos da coluna do meio da tabela periódica, como o diamante, sendo que a ligação interatômica se deve a pares de elétrons compartilhados; 4) os semicondutores e; 5) os cristais moleculares. (McCabe, Smith e Harriot, 1993). Os cristais moleculares se caracterizam pelas suas ligações fracas do tipo Van der Waals e baixo ponto de fusão. Estes cristais são formados por sólidos orgânicos e podem evaporar-se molecularmente por serem relativamente fracos (Rosenberg, 1982).

Segundo Kammermeyer et al. (1963), não havendo a interferência de partículas estranhas, os cristais apresentam formas poliédricas definidas, com diversos graus de simetria como consequência do arranjo de seus átomos nas redes espaciais. Apesar de o desenvolvimento relativo das diferentes faces de dois cristais de um mesmo material serem diferentes, os ângulos interfaciais das faces correspondentes de dois cristais são todos iguais e característicos dessa substância (esta é a Ley de Haüy). Em consequência, as formas dos cristais se classificam, tomando como base os ângulos, em: sistema triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal, hexagonal e sistema cúbico.

Geometricamente, um cristal é um sólido limitado por planos, sendo sua forma e tamanho consequências dos ângulos entre as faces e as dimensões

lineares destes. Com estes ângulos sendo constantes, cada face de um cristal em crescimento permanecerá sempre paralela à sua posição inicial, o que é conhecido como **princípio de deslocamento paralelo das faces**. A velocidade com que se movimenta uma face em direção perpendicular à sua posição inicial é denominada **velocidade de translação**. O termo "hábito do cristal" se refere às dimensões relativas das faces do mesmo, e é afetado pelas condições em que ocorre a formação e o crescimento do cristal. Por exemplo, muito frequentemente pequenas quantidades de substâncias estranhas mudam completamente o hábito do cristal de uma dada substância, como é o caso do cloreto de sódio, que em solução pura cristaliza na forma de cubos e em uma solução que contenha uréia precipita na forma de octaedros.

De acordo com McCabe, Smith e Harriot (1993), em condições exteriores constantes, as velocidades relativas de translação das distintas faces de um cristal não variam durante o crescimento do mesmo. Um cristal com esta índole é denominado **cristal invariante**. A propriedade mais importante destes cristais é permanecerem geometricamente semelhantes à sua forma original quando crescem ou dissolvem.

Segundo Kammermeyer et al. (1963), como as dimensões relativas das faces de um cristal variam entre limites extensos, as distintas faces devem ter diferentes velocidades de translação. A lei geométrica de crescimento de cristais, conhecida como **princípio da sobrevivência**, baseia-se na diferença dessas velocidades e é enunciada da seguinte forma: **Durante o crescimento de um cristal, somente sobrevivem as faces que têm velocidades de translação menores e, ao dissolver-se um cristal, somente sobrevivem as faces que tiverem maiores velocidades de translação**. Por exemplo, na Figura 1, temos a seção transversal de um cristal em crescimento, onde os polígonos representam as diferentes etapas, sendo as faces A de crescimento lento (baixa velocidade de

translação) e as B de rápido crescimento (alta velocidade de translação). Vemos, então, que as faces mais rápidas, B, tendem a desaparecer, pois são recobertas pelas mais lentas, A. Assim, as faces menores têm velocidades de crescimento maiores (medidas em peso por unidade de área e por unidade de tempo) (McCabe, 1966).

O princípio da sobrevivência combinado com o deslocamento paralelo das faces possibilita a previsão da forma final de um cristal, quando se conhecem a forma inicial e as velocidades de translação das faces.

2.2 A formação de cristais

O processo de cristalização é constituído de duas etapas: a nucleação e o desenvolvimento do cristal. Na primeira ocorre uma condensação do material devida à colisão das partículas e na segunda verifica-se o aumento em tamanho

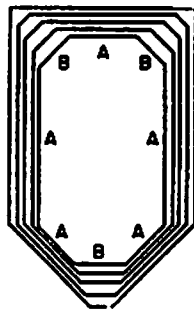


FIGURA 1 - Princípio da sobrevivência (Kammermeyer et al., 1963).

McCabe, Smith e Harriot (1993), é a supersaturação da solução. De acordo com Hartel (1993), para haver formação de cristais de açúcares, a solução deve ter uma concentração acima da concentração de saturação. A supersaturação pode ser desenvolvida pela: 1) evaporação de parte do solvente, aumentando assim a concentração; 2) diminuição da temperatura de uma solução que esteja no limite da saturação, isto é, qualquer solução concentrada, ocorrendo assim, a diminuição da solubilidade de açúcares; 3) adição de um terceiro componente, usualmente um solvente (álcool), para diminuir a concentração de solubilidade.

Segundo Kammermeyer et al. (1963) a formação de cristais pode ocorrer em duas circunstâncias diferentes. Tem-se a formação dos mesmos em uma solução pura, onde não se tem a presença de partículas sólidas estranhas. E a presença de partículas de pó, de pequenos cristais do soluto ou de cristais de outros materiais, que pode promover um segundo tipo de cristais.

De acordo com McCabe (1966), Ostwald e Miers elaboraram a teoria de que existe uma correlação definida entre a concentração e a temperatura na qual se formarão espontaneamente cristais em uma solução pura. Esta correlação é representada graficamente na Figura 2 por uma curva C-D situada na zona supersaturada denominada supersolubilidade, praticamente paralela à curva A-B, de solubilidade. A teoria de Miers estabelece que em condições normais não haverá formação espontânea de cristais na área compreendida entre a curva de solubilidade e a de supersolubilidade mas, sempre que a concentração atingir a zona lábil na qual as concentrações são mais elevadas que as correspondentes à curva de supersolubilidade, haverá nucleação rápida e abundante.

Poderão surgir núcleos dentro da solução de uma das seguintes maneiras:

1. por nucleação espontânea em soluções sem semente: neste caso, a temperatura da solução é diminuída até a zona lábil, como representado pela curva de Miers;

2. por atrito dos cristais já existentes: se os cristais são agitados energicamente, haverá desprendimento de fragmentos que formarão novos núcleos;

3. choque mecânico: provocado por uma agitação enérgica e colisão de cristais em uma solução, entre si ou com as paredes do recipiente, com a possível formação de novos núcleos;

4. por efeito da influência inoculadora de cristais presentes;

5. as variações locais na concentração da solução podem levar à

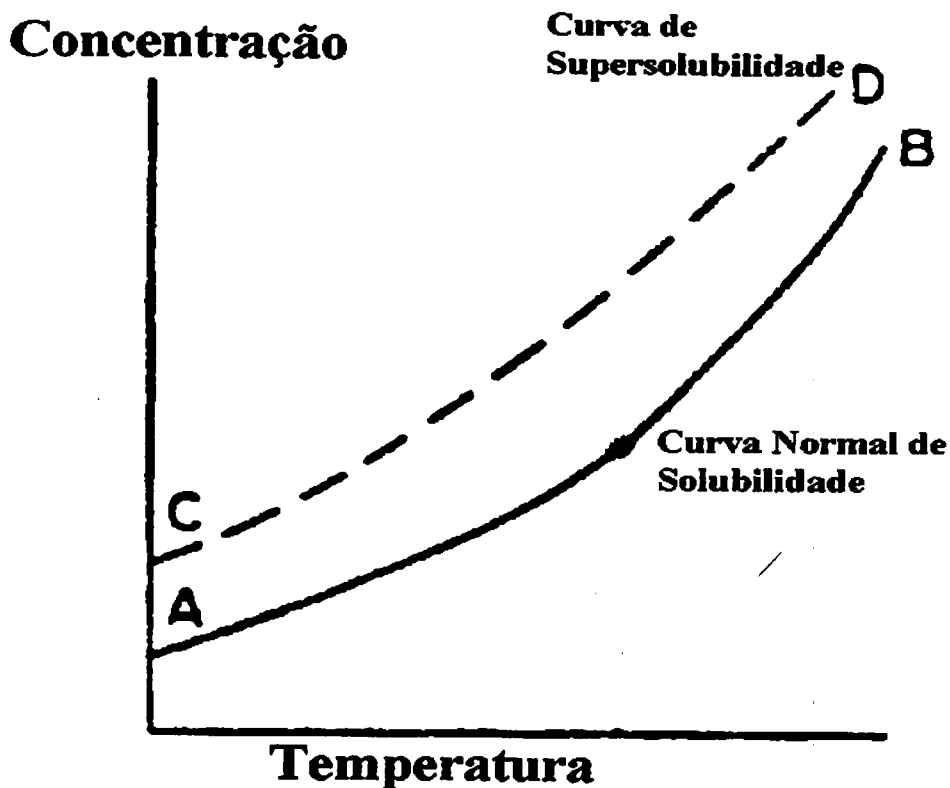


FIGURA 2 - Diagrama de representação da teoria de supersaturação

5. as variações locais na concentração da solução podem levar à formação de núcleos em zonas restritas: por exemplo, ao retirar-se calor pelas paredes do recipiente, próximo a estas dar-se-á a formação de gradientes de temperatura que aumentarão a supersaturação o suficiente para acelerar a nucleação. A evaporação superficial pode aumentar a concentração na superfície da solução e levar à formação de núcleos.

De acordo com McCabe, Smith e Harriot (1993), vários processos de nucleação são possíveis: homogênea e heterogênea (catalítica). A nucleação homogênea é aquela que ocorre em sistemas puros, nos quais os núcleos são exclusivamente formados pela fase sólida pura. A nucleação heterogênea ocorre quando partículas sólidas atuam como sítios para a formação do cristal. A presença de partículas estranhas catalisa o processo de nucleação e dá origem à chamada nucleação heterogênea primária. A nucleação heterogênea secundária ocorre apenas na presença de material já cristalizado. A presença de uma superfície ativa de uma partícula dentro do sistema, introduz uma região de energia livre superficial que aumenta a probabilidade de formação de um agregado de dimensões críticas.

Mehl e Jetters, citados por McCabe (1966), reuniram vários trabalhos teóricos que proporcionaram uma base semi-quantitativa para a compreensão dos fatores que controlam as velocidades de nucleação e crescimento de cristais. Para ocorrer a nucleação e o crescimento do cristal, este deverá superar o chamado tamanho crítico, que representa uma barreira de energia que deve ser superada pelo núcleo antes de se tornar estável. A energia necessária pode vir somente de flutuações momentâneas e locais, tanto da concentração como da energia. As flutuações da energia são de natureza estatística e do tipo cinético que dão origem a reações homogêneas. A flutuação da concentração requer o transporte por difusão de moléculas suficientemente próximas entre si, em número necessário

para formar um núcleo bastante grande para igualar ou exceder o tamanho crítico. A equação para a velocidade ou intensidade de nucleação é expressa por:

$$\frac{dN}{dt} = ce^{(-Q/kT)} e^{-A(T)/kT} \quad \text{onde:}$$

dN/dt = velocidade ou intensidade de nucleação, número/volume unitário/tempo unitário,

Q = energia de atividade para a difusão,

$A(T)$ = trabalho necessário para formar a superfície do núcleo,

T = temperatura absoluta,

c = constante,

k = constante de Boltzman.

De acordo com Hartel (1993), a taxa de nucleação em produtos alimentares depende de muitos fatores, tais como supersaturação, temperatura, grau de agitação durante o processo e a presença de aditivos ou impurezas. A Figura 3 mostra um perfil típico da velocidade de nucleação. Até que a supersaturação crítica tenha sido alcançada, a velocidade de nucleação aumenta significativamente com o aumento da supersaturação, ao ponto de a viscosidade aumentar e passar a ser o fator limitante. A taxa de nucleação é inibida, até o ponto de transição vítrea, devido ao aumento da resistência à transferência de massa das moléculas de açúcar na solução, diminuindo assim a possibilidade das moléculas se organizarem em uma estrutura cristalina. A forma desta curva é razoavelmente aceita, mas dependendo das condições, como efeito das impurezas, grau de agitação e índice de resfriamento, devem ser geradas diferentes curvas para a velocidade de nucleação de diferentes açúcares.

O estado vítreo é caracterizado por uma mobilidade molecular extremamente reduzida e é atingido por um número limitado de sistemas,

principalmente aqueles onde o soluto não cristaliza facilmente a partir de soluções, mas forma soluções supersaturadas sob concentração (Fennema, 1991). Na Figura 4 é mostrada a linha de transição vítrea em função da temperatura e concentração. Em soluções de açúcares, a temperatura de transição vítrea, T_g' , é fortemente influenciada pela concentração de solutos, sendo que em misturas de soluto pode ser determinada pela média ponderada dos T_g' de cada soluto (Goff, 1992). Valores envolvendo sistemas-modelo de açúcares incluindo sacarose e lactose, têm sido obtidos e relatados por Levine e Slade (1989).

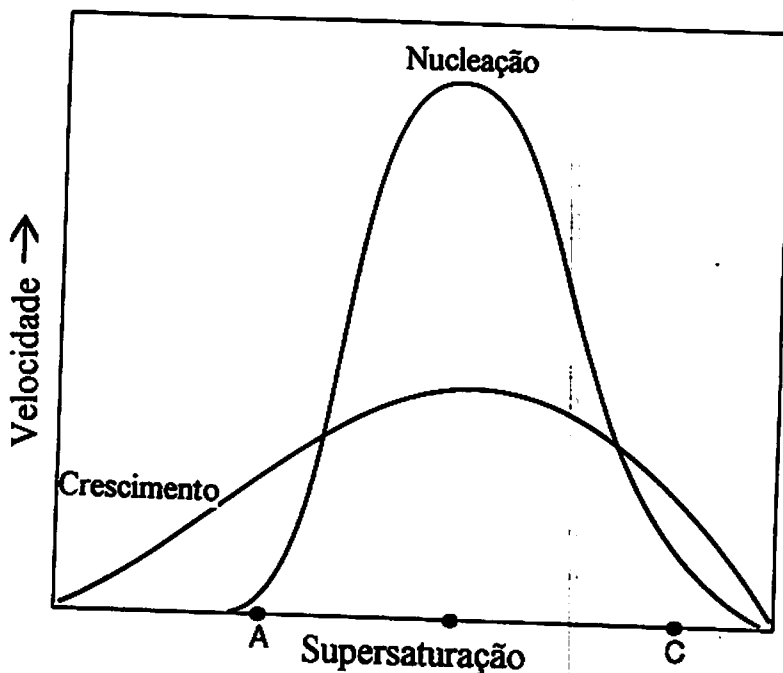


FIGURA 3 - Curva generalizada da cinética da nucleação e crescimento de açúcares (Hartel, 1993).

O crescimento do cristal é o crescimento do núcleo em volume e massa, devido à adesão das moléculas de açúcar que se incorporam à estrutura da látice. As zonas da solução supersaturada em contato direto com o núcleo cedem-lhe moléculas que se incorporam à sua estrutura, havendo assim uma diminuição da concentração da solução que circunda o cristal em formação. Entretanto, esta diminuição da concentração não ultrapassa o ponto de saturação e, como

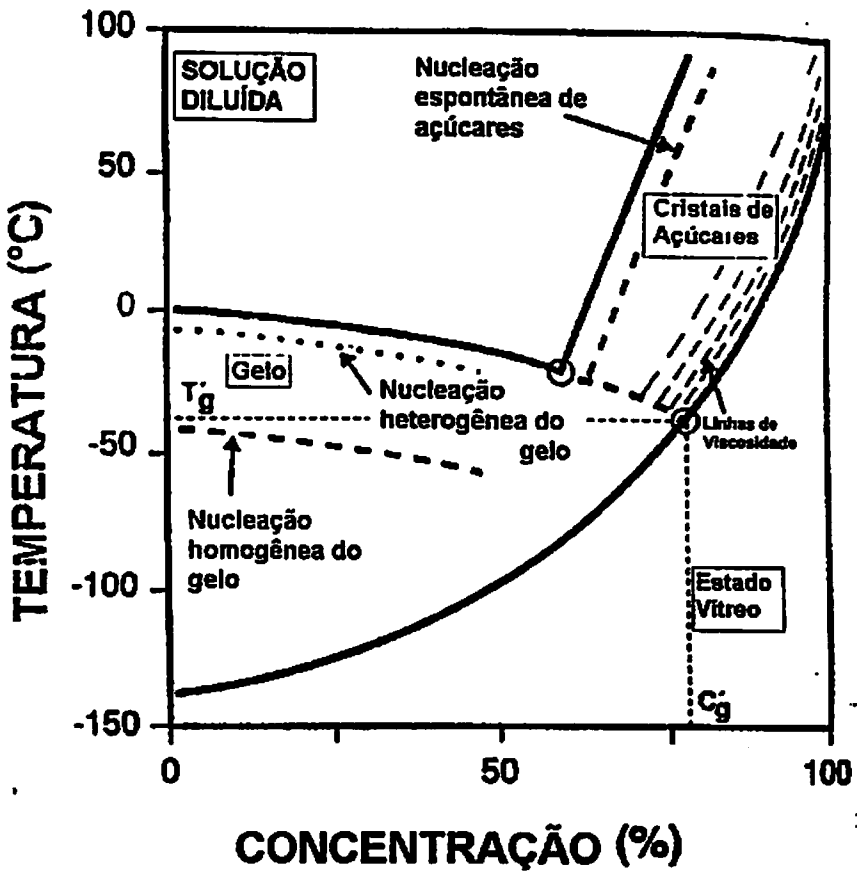


FIGURA 4 - Diagrama de Fase/Estado para soluções de açúcares (Hartel, 1993)

consequência, há uma difusão das moléculas provenientes da massa principal da solução em direção as faces do cristal, propiciando assim o seu crescimento, ao invés da sua dissolução (Flint, 1966).

De acordo com McCabe (1966), as primeiras teorias sobre a velocidade de crescimento de cristais consideraram a cristalização como operação inversa à dissolução. A teoria em questão supõe que tais reações são controladas pela velocidade de difusão dos reagentes e dos produtos. Baixas viscosidades e agitação enérgica diminuem a resistência à difusão e aumentam a velocidade de reação, enquanto altas viscosidades e pouca agitação diminuem a velocidade de reação porque o processo de difusão é lento.

A teoria de Berthoud-Valenton, citada por McCabe (1966), supõe que ao processo difusional se segue uma reação de primeira ordem na interface e que a velocidade de cristalização depende de ambas. Se a concentração de uma solução saturada é C_0 , a da solução é C e a da solução em contato com a superfície do cristal é C' , a velocidade de deposição do material pode ser dada por:

$$\frac{dW}{d\theta} = k'S(C'-C_0) = kS(C-C') \quad \text{onde:}$$

W = peso

θ = tempo

k = coeficiente de transferência de massa desde a solução até a face do cristal

k' = constante de velocidade da reação na interface

S = área superficial.

Eliminando-se C' da equação acima temos:

$$\frac{dW}{d\theta} = \frac{S(C-C_0)}{\frac{1}{k'} + \frac{1}{k}}$$

Esta equação nos leva a concluir que:

1. a reação geral é de primeira ordem, já que para uma determinada face, a temperatura constante $1/(1/k'+1/k)$ é constante;

2. o valor de k' varia de uma face para outra, conseqüentemente, as velocidades de crescimento das diferentes faces de um mesmo cristal podem variar, apesar de k (coeficiente de difusão) ser constante para todas as faces;

3. as amplitudes relativas de k' e k podem variar em diferentes casos. Se k é grande em relação a k' , a difusão é um fator pouco importante e a reação superficial controla o processo de cristalização. Se k' é grande em relação a k , a reação superficial influencia pouco a velocidade e a difusão é então o fator que a controla. Em condições normais, tanto a difusão como a incorporação à superfície são importantes fatores no crescimento de cristais de sacarose, já que uma vez que o cristal é formado, as moléculas de sacarose precisam se difundir na solução até alcançar a superfície do cristal para se incorporar à estrutura cristalina (Hartel, 1993).

De acordo com McCabe (1966), pequenas quantidades de impurezas podem exercer um efeito importante sobre a velocidade de crescimento de um cristal, parecido com o que exercem sobre a rapidez de formação dos cristais. Evidentemente, a detenção do crescimento se deve à adsorção de impurezas que estão sobre a face do cristal. O grau de impureza adsorvido depende não só do material e da impureza, mas também varia de uma face para outra no mesmo cristal. A face que adsorver maior quantidade de impureza terá a velocidade de translação mais baixa e, conseqüentemente, aumentará de tamanho em relação às outras faces, de acordo com o princípio da sobrevivência. McCabe (1966) demonstrou que todos os cristais geometricamente semelhantes, de um mesmo material, suspensos na mesma solução, crescem com a mesma rapidez. Se ΔL é o aumento da dimensão linear de um cristal, é também igual ao aumento da

dimensão correspondente de cada um dos outros cristais, independente do seu tamanho inicial, e desde que todos sejam tratados nas mesmas condições.

Segundo Hartel (1993), a velocidade de crescimento de cristais de sacarose dependem de fatores como a supersaturação; temperatura, viscosidade da solução, grau de agitação, pH, densidade de cristais e presença de aditivos e impurezas. A Figura 3 mostra uma curva de crescimento de cristais de açúcares com crescentes supersaturações e demais parâmetros mantidos constantes. Uma vez que a supersaturação excede o ponto ótimo para o crescimento de cristais, quer seja por uma concentração muito alta ou por um abaixamento da temperatura, a velocidade de crescimento do cristal diminui até zero, no ponto da transição vítrea, devido ao aumento da resistência à transferência de massa das moléculas de açúcar em solução.

2.3 Cristalização de açúcares em doce de leite

O doce de leite é basicamente um produto obtido da concentração de uma mistura, tendo como principais componentes o leite e o açúcar. O que o diferencia do leite condensado, produto bastante conhecido e estudado, é que sua temperatura de concentração é mais elevada pois é concentrado em equipamentos abertos.

De acordo com Martins e Lopes (1981), a qualidade do leite utilizado para fabricação do doce deve ser baseada em três pontos básicos:

a) qualidade organoléptica: não deve apresentar anormalidade de cor, sabor, odor ou aparência;

b) acidez: normalmente o leite apresenta acidez titulável na faixa de 15-20°D, que é elevada para a produção do doce, pois durante a concentração ocorre

aumento da acidez titulável podendo resultar na precipitação da caseína, conferindo ao doce o aspecto de coagulado; costuma-se reduzir esta acidez pela adição de bicarbonato de sódio até uma faixa ideal de 12-13°D;

c) matéria graxa: é um componente importante para o rendimento e textura do produto. Deve-se padronizar o leite tendo em vista a exigência legal de um mínimo de 2,0% de gordura no produto final e também considerando a plasticidade que se deseja.

A quantidade de açúcar a ser adicionada para fabricação do doce geralmente varia de 15 a 20% sobre o peso do leite. Menores concentrações de açúcar requerem maior evaporação e, conseqüentemente, um rendimento menor. O excesso de açúcar resulta num doce grosseiro e mais susceptível à formação de cristais de lactose ou até mesmo sacarose.

De acordo com Hough, Martinez e Contarini (1990), em um doce de leite padrão (leite com 12% de sólidos totais; 4,5% de lactose; 20% de sacarose), a concentração da lactose é de 9,85g/100g. Supondo um doce de leite com 70% de sólidos totais e considerando a fase aquosa, teremos 33g de lactose/100g de água. A solubilidade da lactose a 15°C e 30°C é 16,9 e 24,8g/100g de água, respectivamente (Webb, 1980). Portanto, mesmo sem interferências, a lactose no doce de leite se encontrará em uma solução supersaturada. Além disto, a presença simultânea da sacarose (146g/100g água) reduz substancialmente a solubilidade da lactose (Nickerson e Moore, 1972).

Portanto, nestas condições é inevitável que ocorra a cristalização da lactose no doce de leite, originando o conhecido fenômeno indesejável de produto arenoso. Isto se deve ao fato de a solubilidade da lactose ser muito menor em comparação com os açúcares mais comuns. A cristalização da lactose representa o problema de controle mais difícil na produção do leite condensado açucarado, soro em pó, concentrado e outros produtos lácteos como sorvete, leite em pó, etc.

Assim, nas condições físico-químicas que caracterizam o doce de leite, é inevitável que parte da lactose se separe formando cristais com massa equivalente àquela que sobrepassa os índices da solubilidade (Santos, Martins e Santos, 1977).

Os cristais de lactose têm estrutura tridimensional e se repetem, existindo duas formas de cristal, α -hidratada e β -anidra, que diferem na solubilidade. Cristais de lactose e sacarose em soluções puras foram fotografados por Hunziker (1934) e estão mostrados na Figura 5. A Figura 6 mostra as principais projeções de imagens de cristais de α -lactose monohidratados, sendo a maioria dos cristais encontrados tanto na posição da face 011 quanto da face 110.

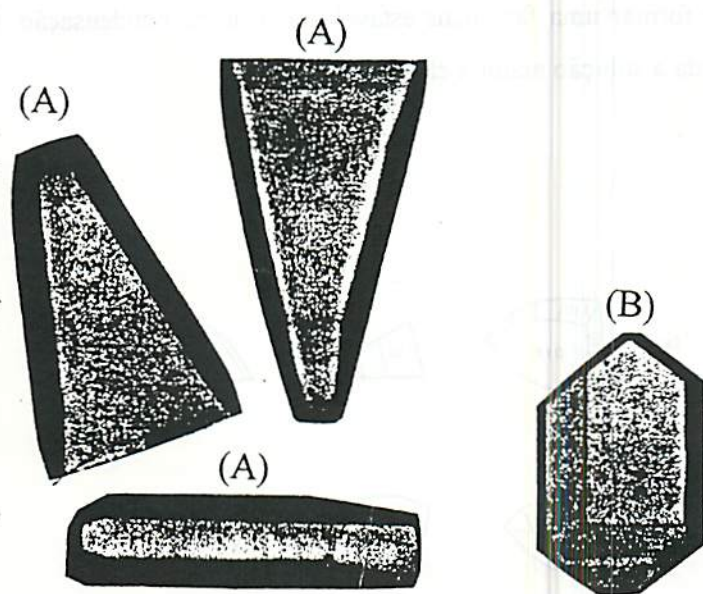


FIGURA 5 - Fotomicrografias de cristais de lactose (A) e sacarose (B) (Hunziker, 1934).

De acordo com Martins e Lopes (1981), o fenômeno da cristalização depende da solubilidade, propriedade típica de cada substância. Qualquer solução, se concentrada, pode atingir níveis de saturação resultando em separação (cristalização) do soluto. Os fatores que influenciam na solubilidade da lactose são: mutarrotação, concentração hidrogeniônica, álcoois, sais, outros açúcares, etc. A solubilidade de ambos os anômeros, α -lactose hidratada e β -lactose anidra, aumenta com a temperatura.

Em produtos alimentícios contendo uma variedade de constituintes (sais, proteínas, gomas, carboidratos e outros), a solubilidade de açúcares é geralmente reduzida devido à diminuição da água livre, (Hartel, 1993). A nucleação só ocorre em soluções supersaturadas devido à maior possibilidade de ocorrência de choques mecânicos entre as partículas instáveis da lactose, dotadas de energia suficiente para formar uma fase mais estável por meio de condensação. Quanto mais concentrada a solução maior a chance de colisão.

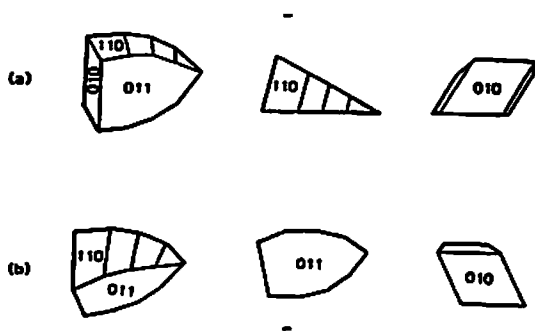


FIGURA 6 - Projeções de imagens de cristais de α -lactose

De acordo com Santos, Martins e Santos (1977), a supersaturação ocorre ao resfriar-se uma solução que esteja no limite da saturação, isto é, qualquer solução concentrada. Segundo Hosken (1969), à temperatura de 55°C o doce de leite apresenta uma solução saturada de lactose. Durante o início do resfriamento, a quantidade de lactose em excesso é pequena e a formação de cristais é vagarosa. A medida que a temperatura do doce diminui, a supersaturação da lactose aumenta e a rapidez de cristalização também aumenta, atingindo seu máximo a 30°C. Se a temperatura do doce continuar a baixar, a viscosidade aumentará e, portanto, a formação de cristais será retardada. Segundo Hosken (1969), para evitar a formação de cristais problemáticos, devemos apressar a cristalização durante o resfriamento, assim reduzindo o estado de supersaturação, passando a saturado.

Conforme Van Kreveld e Michaels, Bhargava e Jelen (1996), num experimento onde avaliaram a velocidade de crescimento de cristais de lactose, confirmaram que o núcleo original do cristal estava presente na extremidade e que o crescimento do cristal de lactose se dava na direção do topo para a base. Consequentemente o crescimento é maior na base do cristal em comparação com as outras faces. Aparentemente, tal hipótese nunca foi explicada. Esta é provavelmente a principal razão pela qual a cristalização industrial da lactose é considerada um processo lento, quando comparado com a sacarose, a qual exhibe um crescimento multidirecional.

Cristais na forma β -anidra são muito mais solúveis do que na forma α , sendo que o cristal α -hidratado, que cristaliza sob condições ordinárias, se apresenta de muitas formas, sendo a mais familiar a de 2 trapézios com uma base só ("tomahawk"), conferindo a certos produtos lácteos uma sensação arenosa (Fernema, 1993). Segundo Martins e Lopes (1981), a solução de lactose tem faixa de saturação larga, suportando alto grau de supersaturação sem cristalizar-

se espontaneamente, podendo levar até meses para formar cristais. De acordo com Santos, Martins e Santos (1977), os cristais aparecem geralmente durante o primeiro mês de armazenamento e, segundo Pinto (1979) a cristalização torna-se aparente, geralmente, após 45 dias de armazenamento.

Souza (1979) verificou que o aumento do tempo de tratamento térmico do leite reduz a cristalização do doce de leite num dado tempo de armazenamento, e que para um mesmo tempo de tratamento térmico do leite, o doce apresenta uma maior cristalização em tempos mais longos de armazenamento.

Na literatura, encontram-se vários estudos a respeito da avaliação sensorial da arenosidade do doce de leite ou leite condensado açucarado, mas em nenhuma delas se desenvolve uma escala sensorial objetiva nem se expõe uma metodologia que relacione a percepção com o tamanho real dos cristais. Em vista disto, Hough (1990) desenvolveu uma escala sensorial objetiva para a percepção do caráter arenoso do doce de leite, relacionando a percepção sensorial com o tamanho real dos cristais de lactose, usando para isto areia, por ser muito mais fácil de definir seu tamanho. Ele desenvolveu sete pontos numa escala sensorial para caráter arenoso, usando doce de leite misturado com areia, com tamanhos variando de 0 a 1500 μ m, tendo como resultado que o caráter arenoso do doce de leite conferido pelos cristais de lactose é uma função do tamanho e número de cristais. Com cristais menores que 6 μ m, o caráter arenoso não é detectado mesmo que a lactose do doce de leite esteja cristalizada. Acima deste tamanho, a percepção depende do número de cristais. Já Aguilera e Stanley (1990) dizem que deve-se controlar o tamanho do cristal de lactose desde que seja maior que 10 μ m, pois sente-se na boca e o produto torna-se arenoso.

2.3.1 Inibidores de cristalização

No sentido de solucionar ou mesmo minimizar o problema da cristalização da lactose em produtos lácteos, vários trabalhos já foram realizados.

Segundo Martins e Lopes (1980), alguns procedimentos podem ser utilizados para evitar a textura arenosa em doce de leite, dentre eles:

- - inoculação de microcristais que venham a servir de núcleos para uma cristalização rápida;
- - utilização de teores mais elevados de açúcares mais solúveis;
- - utilização de leite de composição mais adequada na relação lactose/proteína;
- - emprego de estabilizantes da proteína;
- - hidrólise prévia da lactose;
- - adição de caseinatos;
- - emprego de leite ultrafiltrado.

Forçar a cristalização em forma de cristais minúsculos e imperceptíveis ao consumidor, por meio da sementeira de núcleos de cristalização, é prática universalizada na indústria de leite condensado. Para a indústria de doce de leite, o principal limitante ao uso da cristalização forçada reside no seu resfriamento controlado, que deve ser rápido, a até temperaturas mais baixas do que normalmente os equipamentos de processamento e embalagem permitem. As outras limitações referem-se à dificuldade de obtenção de microcristais e ao procedimento da inoculação. O emprego de teores mais elevados de açúcares mais solúveis, como sacarose e dextrose, traz alterações nas características organolépticas do produto, como sabor e cor.

A adição de estabilizadores, como alguns espessantes, dificultam a movimentação de partículas no produto, retardando a cristalização. A Portaria 354, de 04/09/97, do Ministério da Agricultura e Abastecimento, permite a adição de gomas no doce de leite, entre eles as gomas Xantana e Garrofin (Locusta), com a função de espessante/estabilizante, com concentração no produto final de 5000mg/kg (Brasil, 1997).

A utilização de enzimas como a β -galactosidase reduz o teor de lactose pela hidrólise deste dissacarídeo em glicose e galactose. Estes açúcares apresentam solubilidade bastante superior a da lactose, resultando no aumento da solubilidade dos carboidratos totais da mistura. Este processo minimiza ou evita a cristalização do doce, contudo onera o custo da produção, além de requerer uma tecnologia mais sofisticada.

O emprego de caseinato de sódio na fabricação de doce de leite contribui para a redução do problema da textura arenosa, podendo conferir ao doce uma textura macia e homogênea. Além disso, como contém 90% ou mais de proteínas em base seca, contribui para uma elevação considerável do valor nutricional do doce. Apresenta, ainda, elevada capacidade de absorção e retenção de água, que chega a 3 partes para cada parte de caseinato. Sua aplicação no processamento de doce de leite traz a vantagem de permitir um controle efetivo da cristalização, permitindo a elevação do açúcar adicionado. Na ultrafiltração, a permeabilidade seletiva da membrana retém as moléculas grandes, como as das proteínas e outros materiais coloidais, permitindo a passagem de água, lactose e sais minerais. A utilização da ultrafiltração exige o uso de leite desnatado, sendo a matéria graxa readicionada, posteriormente, juntamente com os outros ingredientes, o que leva à obtenção de uma relação sólidos desengordurados/lactose mais favorável à minimização do problema da cristalização.

Vargas (1979) testou diferentes quantidades de gordura, glucose e amido nas formulações do doce de leite, e os resultados indicaram que 1,28% de gordura minimizava a cristalização, sendo que a adição de amido também a diminuía e não alterava as características padrão do doce. A glucose apenas melhorou o brilho do mesmo.

Souza et al. (1981) observaram que formulações contendo adição de até 30,43% de extrato protéico líquido de soja sobre a mistura destinada à fabricação do doce de leite pastoso, apresentaram maior vida de prateleira, melhor textura e a cristalização da lactose se deu de forma reduzida e lenta. Há evidência de que esta melhoria seja por causa das proteínas e lecitina presentes no extrato. A capacidade de melhorar a textura é, talvez, uma das propriedades mais importantes das proteínas da soja, principalmente as globulinas. Estas proteínas promovem e estabilizam as emulsões, absorvem e retêm a umidade do produto e, dependendo da concentração e aquecimento, aumentam de viscosidade e tendem à geleificação. Estas propriedades funcionais dificultam a cristalização da lactose no doce de leite.

O controle da cristalização em produtos lácteos concentrados pode ser mais facilmente conseguido mediante o emprego de técnicas que reduzam o teor de lactose em solução, a exemplo da hidrólise enzimática (Silva, 1980) ou por microrganismos que utilizam a lactose como fonte de carbono e energia. Coelho (1980) utilizou a enzima lactase nas concentrações de 20 a 2000 mg/litro de leite na fabricação do doce de leite, visando evitar a cristalização do produto, aumentando assim sua vida útil no mercado. Como resultado obteve o nível de 20mg de enzima por litro para evitar a cristalização do doce até um período de 180 dias de armazenamento a temperatura ambiente, e o nível de 40mg por litro para o período de um ano.

Com o objetivo de minimizar ou evitar a formação de cristais em doce de leite, Sabioni (1984) realizou experimentos hidrolisando a lactose do leite destinado à produção de doce, utilizando a levedura *Kluyveromyces lactis* e células permeabilizadas destas leveduras, contendo a enzima beta-D-galactosidase.

2.4 Cinética de cristalização da lactose

Hunziker e Nissen (1927); Van Krevelde (1969) e Nickerson e Moore (1974), citados por Bhargava e Jelen (1996) numa revisão, relatam detalhes da cinética de cristalização da lactose.

2.4.1 Efeito da temperatura e concentração do meio

Twieg e Nickerson (1968) mostraram que o efeito da temperatura na velocidade de cristalização da lactose é dependente da supersaturação e que em soluções onde a supersaturação é mais baixa, a cristalização se dá mais rapidamente a baixas temperaturas. Concluíram ainda que a velocidade de cristalização da lactose para soluções não é proporcional à supersaturação, mas aumenta numa razão exponencial de expoente maior que um. Constataram também que baixos pH's (em torno de $\text{pH} \approx 1$) aumentam extremamente a velocidade de cristalização, como resultado do aumento da velocidade de mutarotação e/ou do aumento da velocidade de orientação das moléculas de lactose para o cristal.

Jelen e Coulter (1973b) também avaliaram o efeito da temperatura na velocidade de crescimento de cristais de lactose em soluções puras, variando a

supersaturação. Mantendo constante a supersaturação da solução, observaram que um aumento da temperatura dobrou a velocidade de crescimento de cristais de lactose. Os mesmos autores demonstraram também um aumento agudo na velocidade de crescimento com o aumento da supersaturação, especialmente a altas temperaturas. A dependência da velocidade de cristalização em relação a supersaturação e temperatura pode ser descrita por uma fórmula de segundo grau.

Shi, Hartel e Liang (1989) demonstraram por experimentos fotomicroscópicos que a supersaturação crítica em soluções puras para crescimento de cristais de lactose foi maior do que para a formação destes. Ao que parece, a transferência de massa pode ser o fator limitante para o crescimento. A cinética média de crescimento dos núcleos da α -lactose foi expressa como:

$$G=1,2 (10)^6 \exp (-9,8/RT) [(s-1)-0,47]^{2,2}$$

onde 0,47 representa a supersaturação crítica abaixo da qual o crescimento de cristais não foi observado.

2.4.2 Efeito de sistemas lactose-sacarose

De acordo com Hartel (1993), componentes de alimentos como açúcares, sais, amidos, hidrocolóides e algumas proteínas podem influenciar nas curvas de cristalização de açúcares e/ou diagrama de estado. Para cada produto, pode ser desenvolvido um diagrama de estado diferente. Por exemplo, o diagrama de estado para misturas de lactose e sacarose é mostrado na Figura 7, constatando-se muitas diferenças entre este e os diagramas das soluções puras de sacarose-água e lactose-água. A curva de equilíbrio para a solubilidade da sacarose é

deslocada para menores concentrações, indicando um decréscimo na solubilidade da sacarose devido à presença de lactose (Nickerson e Moore, 1972). Da mesma maneira, a curva de solubilidade da lactose deve ser projetada para concentrações baixas, desde que a solubilidade da lactose seja diminuída na presença de sacarose. Os hábitos cristalográficos da sacarose e da lactose são modificados quando estes dois açúcares são encontrados numa mesma solução. A alteração dos cristais de lactose torna-se mais pronunciada quando a concentração da

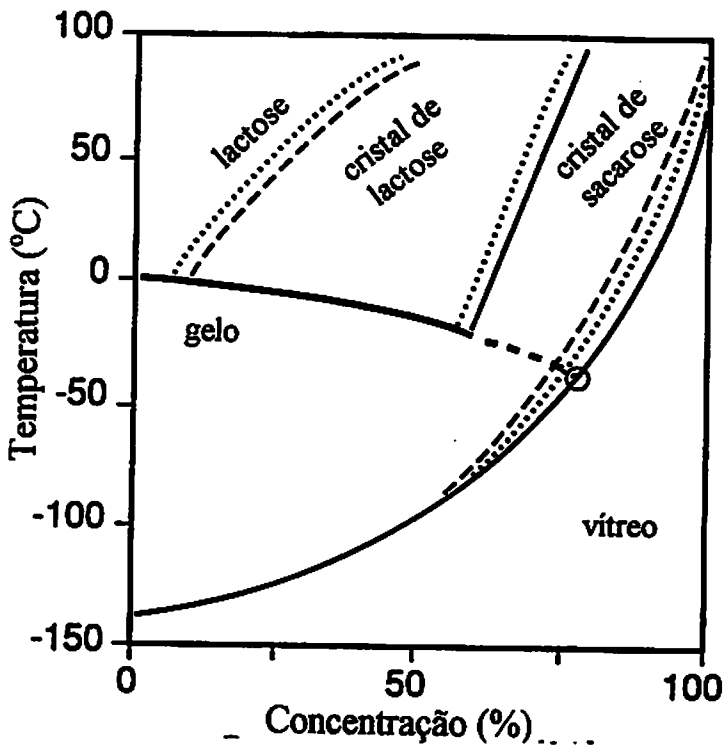


FIGURA 7 - Diagrama de fase/estado para misturas de lactose-sacarose (Hartel, 1993)

sacarose é aumentada e vice-versa. Os cristais de sacarose crescem relativamente muito e tendem a agregar-se formando grandes torrões. Quando a proporção de lactose em uma solução mista contendo sacarose é aumentada, os cristais de sacarose e de lactose tornam-se menores, diminuindo a tendência à agregação dos cristais de sacarose. Os cristais de lactose têm formato de prismas e pirâmides truncadas. (Nickerson e Patel, 1972). Estes mesmos autores mostraram que a velocidade de cristalização da lactose e da sacarose numa mesma solução é influenciada pela concentração relativa de ambas. A velocidade de cristalização da sacarose é rápida em soluções contendo 70% de sacarose, enquanto que em menores concentrações não há formação de cristais. A lactose cristaliza lentamente nas primeiras 48 horas em soluções contendo 10% de lactose, já em concentrações entre 40-50% a cristalização é rápida durante as primeiras 24 horas. Demonstraram também estes autores que, após 10 dias a 27°C em soluções contendo mais de 30% de lactose, a porcentagem de cristais de lactose é bem maior do que a de cristais de sacarose e que a sementeira de cristais acelera a cristalização dos dois açúcares em solução.

Num trabalho envolvendo a inter-relação entre a lactose e a sacarose, Nickerson e Moore (1972) encontraram um decréscimo de solubilidade da lactose em presença de concentrações crescentes de sacarose (40-70%) em temperaturas de 25 a 85°C, com influência mais pronunciada sob temperaturas mais altas, com uma redução na solubilidade de 60 a 80%. A sacarose reduz a velocidade de mutarotação da lactose, o que reflete na cristalização. Em presença de lactose, deu-se um pequeno decréscimo da solubilidade da sacarose (5%) e, ao contrário da lactose, esta redução independe da temperatura.

2.4.3 Efeito de outros fatores

Jelen e Coulter (1973a) relataram que a cristalização da lactose em soluções não puras provavelmente é influenciada pelas outras substâncias presentes. Variando o tipo e a concentração de sais, pode-se acelerar, retardar ou não haver mudança na velocidade de crescimento do cristal.

A cristalização da lactose em leite desnatado em pó, em função da atividade de água ($a_w = 0,01$ a $0,94$) durante um certo tempo, mantendo a temperatura constante (20°C), foi investigada pela mudança na umidade durante o período de equilíbrio e por microscopia eletrônica (Lai e Schmidt, 1990). Fotomicrografias revelaram um aumento da cristalização da lactose com o decorrer do tempo, a uma atividade d'água acima de $0,54$.

Bhargava e Jelen (1996) determinaram a solubilidade da lactose, sua velocidade de crescimento e a morfologia do crescimento de cristais de lactose em soluções modelo contendo diversos sais. Os sais afetaram a velocidade de crescimento dos cristais de lactose devido aos efeitos provocados na sua solubilidade, o que resulta na mudança da supersaturação da solução. Esta mudança na solubilidade pode ser devida aos efeitos de impurezas na estrutura da água. A adição de LiCl causou um grande aumento na velocidade de crescimento e um conseqüente decréscimo na solubilidade da lactose, enquanto que o K_2HPO_4 teve efeito contrário quando comparado com soluções sem adição de sal.

2.5 A viscosidade como tentativa de controle de crescimento de cristais

As primeiras teorias sobre velocidade de crescimento de cristais supõem que essas reações sejam controladas pela velocidade de difusão dos reagentes e

dos produtos. A difusão, dentre outros parâmetros, é afetada pela viscosidade do sistema, sendo que baixas viscosidades diminuem a resistência à difusão, aumentando assim a velocidade da reação, enquanto altas viscosidades diminuem a velocidade de reação, já que o processo de difusão é lento.

Segundo Muhr e Blanshard (1986), as três taxas potenciais importantes nas etapas de crescimento do cristal são a transferência de calor, a transferência de massa e a cinética das reações na interface. Acredita-se que a viscosidade teria um efeito insignificante na transferência de calor, mas pode influenciar em uma ou ambas das outras etapas. Segundo Aguilera e Stanley (1990), uma alta viscosidade reduz a mobilidade molecular, dificultando a transferência de massa, evitando, conseqüentemente, o depósito de cristais.

Blais, Boulet e Julien (1991) também afirmam que a velocidade de cristalização depende inclusive da viscosidade da solução. Durante o resfriamento, a solubilidade da lactose diminui e a solução se torna cada vez mais supersaturada. Por outro lado, a viscosidade aumenta com o decréscimo da temperatura e quando é excessiva (menor que 30°C) impede a migração da lactose até os cristais que se encontram em suspensão na fase líquida.

Alimentos congelados, contêm uma fase não congelável a uma temperatura excessivamente baixa de congelamento, quando muitas reações, como a degradação enzimática ou a recristalização do gelo, que são controladas por difusão, podem ocorrer, conferindo a estes produtos uma vida de prateleira curta. Pesquisas recentes na área de estabilidade de alimentos a baixas temperaturas têm destacado a importância da viscosidade, das taxas de difusão da água e dos solutos na fase não congelável. Em viscosidades muito altas ($>10^{12}$ Pa.s), pode ser formado um sólido amorfo ou vítreo, com um decréscimo da taxa de difusão molecular e, conseqüentemente, restituição da estabilidade de congelados por períodos maiores. Armazenamentos em condições abaixo da

temperatura de transição vítrea, T_g , (Figura 4) podem aumentar a estabilidade do produto por manter na fase não congelável uma matriz sólida amorfa (estado vítreo) envolvendo o gelo. Nesta fase, a difusão é lenta devido à extrema viscosidade, impedindo o crescimento do cristal (Goff, 1992).

A influência da viscosidade na redução da taxa de cristalização da água é também citada por Chinachoti (1993). A sacarose, quando supersaturada, diminui a mobilidade da água devido ao aumento da viscosidade e possível interação sacarose-água.

De acordo com Hartel (1993), aumentando a concentração, as soluções de açúcares se tornam cada vez mais viscosas. A mobilidade das moléculas diminui conforme aumenta a viscosidade (10^{12} a 10^{14} Pa.s) até o ponto onde os açúcares se tornam cristais amorfos. Nestas condições, apesar da alta supersaturação, soluções de açúcares não cristalizam, devido à falta de mobilidade das moléculas. Em geral, altas concentrações e baixas temperaturas são necessárias para produzirem açúcares amorfos, os quais são estáveis durante tempo de estocagem comercial. A Figura 4 mostra o diagrama de estado para sacarose-água, mostrando a curva de equilíbrio (solubilidade) para a cristalização de açúcares, a curva de equilíbrio (ponto de congelamento) para cristalização da água e a curva de transição vítrea. São mostradas também as linhas aproximadas da viscosidade crescente, assim como as de transição vítrea. Abaixo da temperatura de transição vítrea para uma dada concentração de açúcar em solução, a mobilidade molecular é tão baixa que a cristalização não ocorre por períodos de meses e até anos.

Segundo Katzbauer (1997), viscosidade é a resistência do líquido ao fluxo, causada pela fricção interna das moléculas. A unidade de medida é o poise, definido como a resistência oferecida por um material que requer a força de uma dina por cm^2 de área para produzir uma velocidade de cisalhamento igual ao inverso de um segundo (Campos et al., 1989). Quando a relação entre a taxa de

deformação e tensão de cisalhamento não for constante e depender do tempo de observação ou de forças de recuperação elástica, os fluidos são chamados de não-newtonianos. A maioria dos alimentos fluidos, tais como sucos e purês de frutas, pastas e emulsões, não apresenta viscosidade constante. Para substâncias com o comportamento não-newtoniano é definida uma viscosidade aparente (μ_a).

De acordo com Fennema (1993), todos os polissacarídeos solúveis produzem soluções viscosas por causa de seu grande tamanho molecular. A viscosidade depende não somente do tamanho molecular, mas também da conformação e da carga. Por causa das repulsões de Coulomb, um polímero carregado que se aproxime ou passe por outro similar, altera sua direção de fluxo para ficar mais longe da outra molécula, aumentando-se assim a resistência ao fluxo. Polissacarídeos carregados tendem a ficar totalmente alongados se são lineares, ocupando assim o máximo espaço na solução e oferecendo, portanto, o máximo de resistência ao fluxo.

Qualquer fator que implique na adoção de uma forma mais estendida para uma molécula linear em solução, provocará um aumento da viscosidade. Por exemplo, os açúcares competem pela água com os polissacarídeos, deixando menos água acessível e, em consequência, as moléculas de polissacarídeos tendem a formar estruturas helicoidais. Isto pode conduzir à formação de géis ou ao seu fortalecimento.

Hidrocolóides, polissacarídeos solúveis, possuem a capacidade de aumentar a viscosidade de uma solução. A maioria tem comportamento não-Newtoniano, geralmente pseudoplástico devido a que, as moléculas de cadeia longa tendem a orientar-se na direção do fluxo. Quando a tensão de cisalhamento aumenta, a resistência ao escoamento (viscosidade aparente) diminui consideravelmente. Quando a tensão de cisalhamento é menor, a viscosidade

aparente é alta porque, com a orientação aleatória das moléculas, a resistência da solução ao escoamento aumenta.

Alguns trabalhos foram realizados utilizando o princípio de aumento da viscosidade da solução, para inibir ou retardar o crescimento de cristais. Nickerson (1962) utilizou alginato nas porcentagens de 0,3 a 0,6 e certas gomas marinhas e vegetais na concentração de 0,4%, durante a fabricação de sorvete, para inibir o desenvolvimento indesejável de grandes cristais de lactose. Ele verificou que as gomas inibem a formação de núcleos e o retardamento de cristais de lactose, devido a adsorção à superfície do cristal ou retardamento da migração de lactose até a superfície do cristal (interrupção física). Os cristais de lactose cresceram lentamente, de modo individual e disperso. Já em amostras onde grande número de núcleos foram adicionados, a velocidade de cristalização foi normal.

Hosken (1969) variou a técnica de fabricação do doce de leite com o objetivo de aumentar sua durabilidade, evitando a cristalização. Os melhores resultados foram obtidos com o uso de 2% de glucose substituindo parte da sacarose, obtendo-se um produto menos doce e de textura mais suave. Além da glucose ser um açúcar mais solúvel, tende a tomar o produto muito viscoso durante o armazenamento, devido à formação de um complexo protéico-dextrose que possui grande capacidade de hidratação.

Muhr e Blanshard (1986) estudaram a velocidade de crescimento de cristais de gelo em soluções de sacarose contendo pequenas quantidades de polissacarídeos. Uma profunda alteração na morfologia do cristal e redução na velocidade linear de crescimento foi observada quando ocorreu a formação de uma estrutura de gel no sistema, o que parece ser consequência da existência de um sistema ternário. A sacarose tomaria os estabilizantes mais efetivos influenciando o decréscimo do ponto de congelamento ou reduzindo a taxa de difusão das moléculas destes polissacarídeos. A difusão de macromoléculas seria

retardada pelo aumento da "microviscosidade" devido à presença de moléculas de sacarose, predominando então os estabilizantes na frente da interface do gelo, influenciando no crescimento do cristal.

A capacidade que apresentam vários hidrocolóides de inibirem a cristalização da água influenciada pela viscosidade foi estudada por Budiaman e Fennema (1987b). Estes pesquisadores verificaram que os hidrocolóides retardam a velocidade de cristalização da água, sendo o hidrocolóide Locusta e Guar mais eficientes quando testados a -3°C e viscosidade de 3.0 Pa.s. Verificaram também os autores que para um dado hidrocolóide, a velocidade de cristalização linear diminui com o aumento da viscosidade, mas várias suspensões de hidrocolóides mostraram valores da velocidade de cristalização bastante diferentes a uma mesma viscosidade e temperatura.

O fato de os valores da velocidade de cristalização não serem constantes, sob viscosidades constantes para várias suspensões de hidrocolóides, justifica-se em termos pelo fato de que a viscosidade reflete a resistência ao escoamento de uma camada fluida sobre a outra das menores unidades funcionais, sendo neste experimento a molécula simples do hidrocolóide e sua esfera de hidratação. A resistência à cristalização pode, contudo, depender das associações moleculares (intrapoliméricas, água-polímero) no interior da molécula simples do hidrocolóide, e estas, provavelmente, não refletem no valor da viscosidade.

2.6. Microestrutura de açúcares

A estrutura dos alimentos pode ser avaliada a olho nu (macroestrutura) ou através de microscópios óticos ou eletrônicos de varredura ou eletrônicos de transmissão (microestrutura). A utilização da microscopia em produtos

alimentícios é muito importante, sendo usada no estudo da estrutura física dos alimentos, que é uma propriedade que afeta a textura, aparência e outras propriedades relacionadas com a qualidade. A microscopia contribui para o entendimento do fenômeno da cristalização de açúcares.

O microscópio ótico de polarização é de considerável importância na identificação e descrição de propriedades óticas de materiais cristalinos. Muitos pesquisadores citam a sua utilização na determinação do tamanho e estudo da morfologia de cristais de açúcar. De Melo, Giarola e Cal-Vidal (1994), observaram a formação de cristais de frutose através do uso de microscopia ótica de polarização. O microscópio eletrônico de varredura (SEM) tem como grande vantagem a capacidade de apresentar exames de alta resolução tridimensional da topologia da superfície do material analisado. Entre os trabalhos nessa área pode-se citar Saito (1985) que registrou a estrutura cristalina da lactose obtida a partir do leite integral após a secagem por spray-dry e em leite em pó desnatado; Cal-Vidal (1982) que verificou o grau de amorfismo de açúcares contidos em suco de maracujá liofilizado, e Maia (1988) que, observando amostras de sucos de frutas cítricas liofilizados, constatou a presença de plaquetas arredondadas, características de sacarose amorfa (Roos e Karel, 1991).

Lai e Schimidt (1990) investigaram a cristalização da lactose em leite desnatado em pó, em função da atividade de água e do tempo por microscopia eletrônica.

De Almeida (1995) verificou, através de microscopia ótica e eletrônica de varredura, a indução da formação de estruturas cristalinas de soluções modelo de sacarose e frutose, utilizando álcoois como o etanol, isopropanol e suas misturas, em condições controladas de temperatura.

2.7 Hidrocolóides

De acordo com Fennema (1993), hidrocolóides são substâncias hidrofílicas que se dispersam em solução como os colóides. A maioria destes produtos, classificados às vezes como gomas, é definida como qualquer polissacarídeo solúvel em água, extraído de vegetais terrestres ou marinhos ou de microorganismos, que possuem a capacidade, numa solução, de aumentar a viscosidade e/ou de formar géis. Alguns sofrem modificações químicas para alcançarem as características desejadas. Em alimentos, são amplamente utilizados pelas características texturométricas, estruturais e funcionais que conferem a estes, proporcionando estabilidade a emulsões, suspensões e espumas, e pelas suas propriedades espessantes em geral. Algumas funções específicas dos hidrocolóides incluem: melhora e estabilização da textura, inibição da cristalização de açúcar e gelo, estabilização das emulsões e espumas, melhoria da formação da cobertura de açúcar de alguns produtos de confeitaria, e outras. Os hidrocolóides são utilizados geralmente em concentrações de 2% (ou inferiores), apresentando alguns uma capacidade limitada de dispersão, com a função desejada conseguida nessas concentrações. Em muitas ocasiões, a eficiência dos hidrocolóides está diretamente relacionada com sua capacidade de aumentar a viscosidade.

De acordo com Fennema (1993), um defeito comum dos sorvetes, conhecido como arenosidade, é causado pela formação de grandes cristais de α -lactose, e tem sido em grande parte resolvido mediante o uso de estabilizantes de origem vegetal que impedem a formação de núcleos de lactose. Segundo Muhr e Blanshard (1986), sabe-se que os hidrocolóides interferem na cristalização do gelo em sorvetes. Não foram encontradas evidências do efeito direto destes estabilizantes no tamanho do cristal de gelo, mas o uso de hidrocolóides resulta

em um produto mais macio e suave. Desde que a aspereza depende do número de cristais e estes dependem - para uma dada taxa de remoção de calor - da taxa relativa de nucleação e de crescimento, conclui-se que estabilizantes quer aumentam a nucleação de gelo, quer reduzem a velocidade de crescimento. A adição de hidrocolóides com a inclusão ou não de sacarose e nitrato de cálcio em tecidos de melões congelados, para avaliar a sua influência sobre o crescimento de cristais de gelo no interior da microestrutura celular, foi avaliada por Resende (1995). Este autor concluiu que a adição de sacarose a sistemas contendo hidrocolóides reduziu a velocidade de cristalização da água microestrutural durante o congelamento. Estes resultados são explicados por efeitos interativos nos sistemas hidrocolóide-sacarose-água, havendo uma dificuldade de crescimento de cristais de gelo no interior do sistema atribuída à concentração de solutos, tais como sacarose e géis de alto peso molecular na fração de água não congelada, proporcionando uma região altamente viscosa na qual a mobilidade molecular da água é drasticamente retardada.

A presença e acúmulo de macromoléculas, como proteínas e polissacarídeos, podem modificar as propriedades de difusão/coligativas na interface água-cristal de gelo e, por meio desta, limitar o crescimento extensivo do cristal de gelo ou a recristalização. Em alguns sistemas alimentares, estes formam uma rede de gel a temperaturas baixas ou ambientais que, como tem sido demonstrado, reduzem severamente o crescimento e modificam os hábitos do cristal.

2.7.1 Goma Xantana

O hidrocolóide Xantana faz parte de um grupo de colóides hidrófilos de grande importância, sendo o polissacarídeo microbiano mais importante na indústria de alimentos (Katzbauer, 1997). É um polissacarídeo extracelular, elaborado por diversas espécies de *Xantomonas* durante a fermentação em substrato contendo D-glucose, sendo a *X. campestris* o microrganismo utilizado comercialmente para sua síntese (Fennema, 1993; García-Ochoa e Casas, 1994). Condições operacionais incluem um meio adequado contendo diferentes nutrientes, temperatura de 28°C, pH igual a 7 e aeração adequada. O hidrocolóide Xantana é especificamente um heteropolissacarídeo biossintético extracelular, polianiónico (Souza, 1984). É um biopolímero de elevado peso molecular, entre 2×10^6 a 20×10^6 Daltons, e constituída por unidades básicas de D-glucopiranosose, D-manopiranosose e ácido-D-glucurônico na proporção de 2,8:3,0:2,0. Contém ainda na molécula, grupos acetílicos, na proporção de 4,7% do seu peso molecular, e resíduos de ácido pirúvico, na ordem de 3,0%, ligados às cadeias de D-glucose por ligações acetálicas. (Bobbio e Bobbio, 1989; García-Ochoa e Casas, 1994). Trata-se de sal misto de potássio, sódio e cálcio. A Figura 8 mostra a sua estrutura molecular.

As razões da vasta aplicação do hidrocolóide Xantana em produtos alimentícios fundamentam-se nas seguintes propriedades e características (Souza, 1984; Fennema 1993):

- baixa reatividade devido a presença de poucos grupos hidroxílicos na molécula;
- solúvel em água quente ou fria; e como a maioria dos outros hidrocolóides, seu preparo requer apropriadas técnicas de dispersão (Katzbauer, 1997);

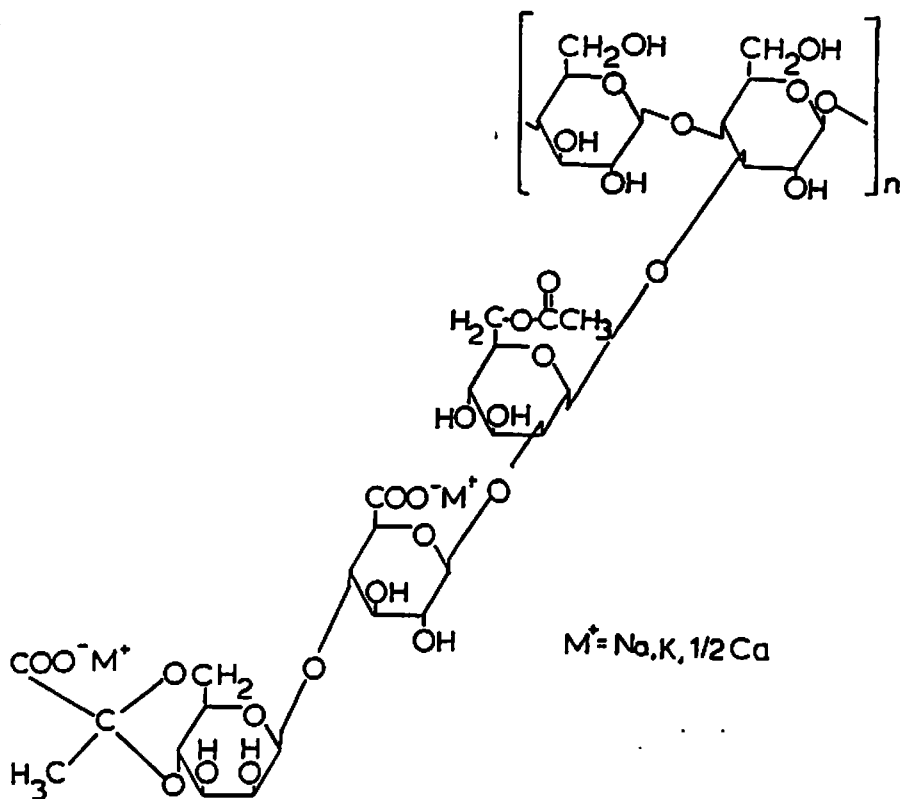


FIGURA 8 - Estrutura química do hidrocolóide Xantana (Fennema, 1993)

- alta viscosidade, mesmo quando usada em baixas concentrações. Com apenas 1% da goma em água obtém-se viscosidade de aproximadamente 1000cps. A Figura 9 mostra o efeito da concentração da goma sobre o aumento na viscosidade. Além disso, de acordo com Rocks (1971), a viscosidade aparente dessas soluções é estável numa grande faixa de condições como temperatura e pH. A Figura 10 mostra a viscosidade sendo praticamente independente da temperatura;

- estável sob variações de temperatura, resistindo a altas temperaturas durante o processamento, como, por exemplo, 120-130°C durante 15 minutos. Katzbauer (1997) acredita que a estrutura helicoidal do hidrocolóide Xantana e sua forma ordenada, protegem as moléculas da despolimerização;

- excelente estabilidade em meio alcalino e meio ácido;

- estável na presença de sais;

- pseudoplástica, ou seja, a viscosidade do sistema diminui sob pressão, como é o caso de uma, agitação, bombeamento, etc., e quando cessa a ação da força o produto volta à sua viscosidade inicial quase que instantaneamente.

De acordo com García-Ochoa e Casas (1994), a alta viscosidade de soluções da goma Xantana é devida a interações entre as moléculas em solução, sendo que tais interações dependem da conformação das moléculas e da atividade de outras variáveis, como a concentração da goma, adição de sais e temperatura.

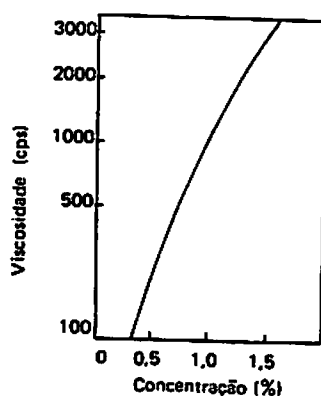


FIGURA 9 - Viscosidade de soluções aquosas do hidrocolóide Xantana em função da concentração (Souza, 1984)

Katzbauer (1997) cita que a goma Xantana, antes de ser aprovada como ingrediente em alimentos foi extensivamente estudada quanto ao aspecto toxicológico, sendo que em 1969, foi considerado aditivo alimentar pela FDA (Food and Drug Administration - FDA). Sua estrutura molecular possui cadeias laterais curtas que não formam ligações cruzadas com íons divalentes, tais como o cálcio (Souza, 1984). Torrestiana, Galindo e Brito (1988) mostraram que a goma Xantana em solução tem dois sítios de interação para a sacarose, sendo que mudanças na força iônica e pH não afetam nem o número de sítios ou o tipo de interação. Mostraram também que o coeficiente de difusão da sacarose diminui significativamente quando a concentração da goma Xantana aumenta (Torrestiana, Galindo e Brito, 1989).

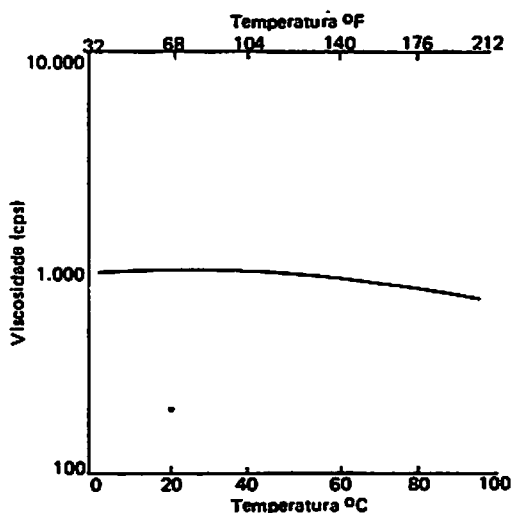


FIGURA 10 - Mudança na viscosidade de soluções da goma Xantana em função de temperatura (Souza, 1984)

Devido a estas propriedades, a goma Xantana talvez seja a goma mais usada, presente em quase todos os alimentos. Nos produtos congelados atribui-se-lhe a estabilidade durante as operações de congelamento e descongelamento, mantendo a estrutura das células; previne a separação de gordura em produtos de emulsão e a sedimentação ou separação de sólidos no leite achocolatado; mantém a turbidez ou as partículas coloidais em dispersão nos sucos naturais não clarificados, leite de coco e outros; evita a cristalização em doces pastosos e leite condensado; previne a sinérese e a retrogradação do iogurte, sopas, molhos e cremes; realça o sabor e aroma, assegurando-lhes melhor consistência, corpo e textura dos produtos e mantém a sua estabilidade durante longo tempo, mesmo sob variações de temperatura (Souza, 1984).

2.7.2 Goma Locusta

De acordo com Fennema (1993), a goma locusta ou de algarroba é obtida de sementes de *Ceratonia siliqua*, planta que cresce principalmente no mediterrâneo e oriente. Segundo Bobbio e Bobbio (1989), é uma das gomas obtidas de semente mais usada na indústria de alimentos, conhecida como goma jataí ou garrofin.

De acordo com Fennema (1993), é constituída por unidades de D-galactose e D-manose numa proporção de 1:4, sendo uma galactomanana não iônica e de peso molecular de 310000. Sua natureza químico-estrutural está mostrada na Figura 11. De acordo com Bobbio e Bobbio (1989), sua estrutura química é formada por uma cadeia principal de unidades de D-manopirranose unidas em β -(1→4), à qual se ligam, por ligações α -(1→6), resíduos de D-galactopirranose. Devido a sua estrutura pouco ramificada, forma soluções

bastante viscosas e os resíduos de galactose ligados à cadeia principal dificultam a aproximação das moléculas de polissacarídeos evitando que se agreguem, tornando, desse modo, as soluções bastante estáveis.

Para ser utilizada, deve ser misturada aos outros ingredientes secos e aquecida a 75-85°C para a completa hidratação e desenvolvimento da viscosidade. A sua viscosidade Brookfield em solução 1% a quente, 12rpm, é de 2400-2800cP.

Budiaman e Fennema (1987a) avaliaram a capacidade de vários hidrocolóides, entre eles a Locusta ou Algarroba, de reduzirem a velocidade de cristalização da água em temperaturas variando de -3 a -5°C. Em todas as situações ocorreu um aumento na taxa de cristalização com a diminuição da concentração dos hidrocolóides, mas os efeitos variaram com a natureza do hidrocolóide. A adição de sacarose a suspensões das gomas diminuiu drasticamente a taxa de cristalização linear da água. Numa concentração de 1% (p/v), os hidrocolóides guar e goma de algarroba, numa temperatura de -5°C,

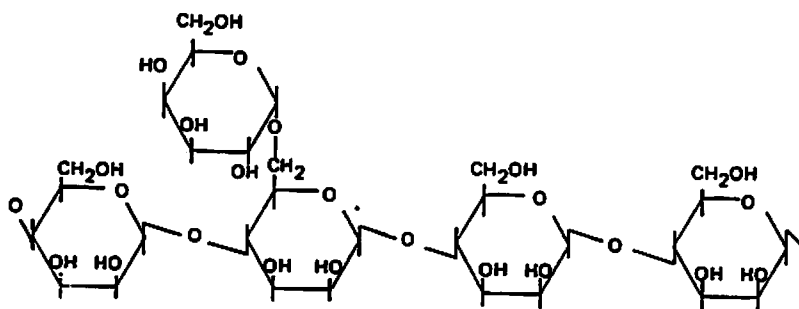


FIGURA 11 - Estrutura química da goma Locusta (Souza, 1984).

exibiram a menor taxa linear de cristalização. A razão para estes resultados foi justificada pelo fato de a goma Guar e Algarroba possuírem numerosos grupos de galactose laterais, que facilitam a hidratação e provavelmente inibem cristalização da água, e os alginatos serem polissacarídeos lineares em que faltam grupos laterais de tamanhos substanciais. Os resultados obtidos indicaram que hidrocolóides retardam a velocidade de cristalização da água e alguns são mais efetivos do que outros, apesar de serem menos eficientes do que a sacarose. Sutton, Lips e Piccirillo (1996) mediram velocidades da recristalização do gelo em soluções aquosas de frutose contendo goma Locusta. Concluíram que a adição da goma em concentrações entre 0,2% e 0,3% (p/p) reduz a velocidade de recristalização, devido a adsorção deste polissacarídeo no cristal de gelo, impedindo a incorporação de um maior número de moléculas d'água na superfície.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparo das amostras

Foram fabricados sete lotes de doce de leite, segundo tecnologia tradicional sugerida por Martins e Lopes (1981). Algumas modificações foram feitas pois foram adicionadas à mistura, a goma Xantana (Sigma, USA) ou Locusta (Sigma, USA) nas concentrações especificadas na Tabela 1. O fluxograma geral esquematizando as principais etapas da fabricação do doce de leite está representado na Figura 12.

Tabela 1: Hidrocolóide e respectiva concentração utilizada em cada fabricação

Hidrocolóide	Concentração (% p/v)
A - Sem hidrocolóide	-
B - Goma Xantana	0,025 0,050 0,075
C - Goma Locusta	0,025 0,050 0,075

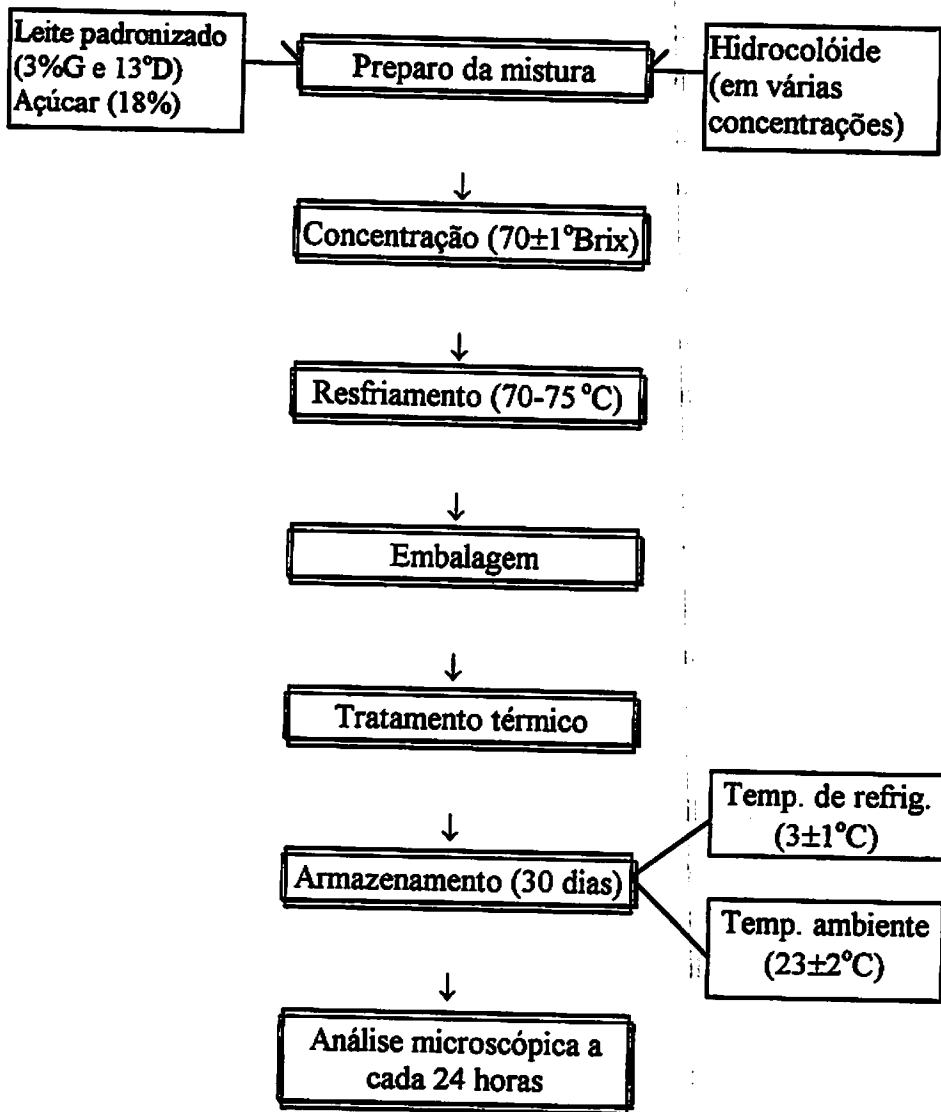
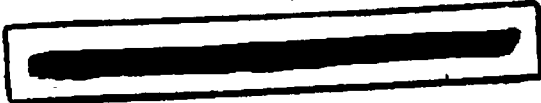


FIGURA 12 - Fluxograma mostrando as principais etapas envolvidas na fabricação do doce de leite



O hidrocolóide foi previamente misturado ao açúcar de maneira a facilitar sua mistura, e adicionado ao leite antes da concentração para sua completa hidratação e desenvolvimento da viscosidade.

Análises de acidez, utilizando o método da titulação com solução Dornic; de gordura, pelo método butirométrico de Gerber; e de lactose, pelo método de Lane-Eynon. (Brasil, 1981), foram feitas no leite empregado em cada fabricação. Com o intuito de que a acidez do leite e a gordura influenciem na textura do doce de leite de maneira semelhante em todas as fabricações, o leite foi padronizado para 13°D, utilizando como neutralizante o bicarbonato de sódio, segundo técnica descrita por Martins e Lopes (1980), e para 3% de gordura. Constatou-se que a concentração de lactose teve variação insignificante (4,8 - 4,9%), o que afeta de modo semelhante a cristalização da lactose.

O açúcar utilizado foi o açúcar cristal proveniente da cana-de-açúcar (sacarose), sendo a proporção estabelecida de 18% em relação ao volume de leite.

Após elaborada a mistura, iniciou-se o aquecimento gradual sob contínua agitação. Esta movimentação do líquido dentro do tacho serve para impedir que a porção em contato direto com as paredes se queime, evitando ainda, a formação de espuma e facilitando a evaporação da água.

A concentração da mistura foi feita em tacho aberto, de aço inoxidável, provido de parede dupla por onde circula o vapor ou a água de resfriamento e dotado de um agitador mecânico de pás que gira a 70 rpm. A concentração foi feita até que o refratômetro de Abbé acusa-se um valor de $70 \pm 1^\circ$ Brix. Uma vez atingido o ponto desejado de concentração, iniciou-se o resfriamento, continuando com a agitação, até atingir uma temperatura de 70-75 °C. Evita-se assim, a condensação de vapores dentro da massa do doce, o que afeta a uniformidade da textura.

Logo após o resfriamento o produto foi embalado em latas esterilizadas de 800g, lacradas em maquinário próprio e mergulhadas em água fervente durante 15-20 minutos, com imediato resfriamento. A temperatura do próprio produto é suficiente para “esterilizar” a embalagem, evitando-se assim, fermentações. O fechamento foi feito hermeticamente para impedir a entrada de ar.

Amostras de cada fabricação foram igualmente divididas em dois lotes e destinadas a análises microestruturais e de viscosidade. Um lote foi armazenado sob temperatura de refrigeração (TR) de $3\pm 1^{\circ}\text{C}$ e o outro lote armazenado a temperatura ambiente (TA) de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3.2 Análises microestruturais

Análises microscópicas foram feitas após 30 dias de armazenamento em embalagem hermeticamente fechada. Amostras de cada tratamento armazenadas sob temperatura de refrigeração e temperatura ambiente foram abertas e analisadas ao microscópio, em triplicata, após 0, 24, 48, 72 e 96 horas da abertura da embalagem. No decorrer das análises as amostras foram armazenadas na temperatura na qual haviam permanecido antes da abertura, e foram cobertas com filme de de polivinil-cloreto (PVC), para evitar a presença de partículas estranhas que pudessem interferir na formação do cristal. (McCabe, 1966).

Amostras foram retiradas de três pontos da embalagem, conforme descrito na Figura 13, e preparadas por esfregaço em lâminas de microscopia e cobertas com lamínula, tomando-se o cuidado para que os cristais de açúcares não fossem “quebrados”. (Hough, Martinez e Contarini, 1990).

Não se encontra na literatura uma técnica padrão para se avaliar o tamanho de cristais de lactose em produtos lácteos, mas, estes cristais podem ser detectados utilizando-se microscópio com filtro polarizador. No presente trabalho foi utilizado um microscópio Olympus CBA-K, filtro polarizador Olympus V-POT e sistema para fotomicrografias PM-6. Para se fazer o registro microscópico utilizou-se uma objetiva de 10x e ocular milimetrada 10x OSM, sendo o tamanho expresso pelo comprimento do eixo mais longo do cristal, por ser o mais relevante.

Como, o tamanho dos cristais de lactose não é uniforme em amostras de doce de leite, fez-se uma média das medidas feitas nos cristais maiores, usando para isso aproximadamente 20 cristais. (Hough, Martinez e Contarini, 1990).

Foram fotografados os cristais mais expressivos de cada tratamento, sendo as fotos produzidas com uma magnificação de 10x e copiadas no tamanho 10x15cm.

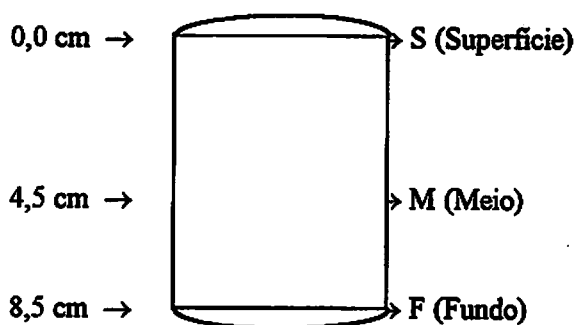


FIGURA 13 - Desenho esquemático mostrando as profundidades da embalagem da qual foram retiradas as amostras

3.3 Viscosidade das amostras

A determinação da viscosidade das amostras foi feita no dia da abertura da embalagem, nas temperaturas em que se encontravam em armazenamento. Utilizou-se o Viscosímetro Brookfield RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., USA), com haste T-E e velocidade de cisalhamento de 5 rpm.

A obtenção da viscosidade em centipoises (cps) foi feita a partir do seguinte cálculo:

$$\text{Viscosidade } (\eta) = (\text{leitura}) \times (\text{variação spindle T-E (5rpm)})/100$$

3.4 Análise estatística

Para determinar o crescimento de cristais de açúcares em função do tempo foram realizadas análises de regressão e correlação entre as variáveis, objetivando determinar a natureza e comportamento da curva de resposta destas em função dos tratamentos propostos. Foram fixados os níveis de goma, profundidade, concentração e temperatura. As análises de regressão foram precedidas de uma análise de variância, a fim de comprovar estatisticamente se os dados apresentavam diferença significativa entre os tratamentos.

Foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), com arranjo em faixas dos seguintes fatores:

- Primeira faixa: Goma e concentração
- Segunda faixa: Temperatura
- Terceira faixa: Horas
- Quarta faixa: Profundidade

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência da goma Xantana sobre a viscosidade do doce de leite

A variação da viscosidade em amostras de doce de leite adicionadas de concentrações crescentes do hidrocolóide são mostradas na Figura 14.

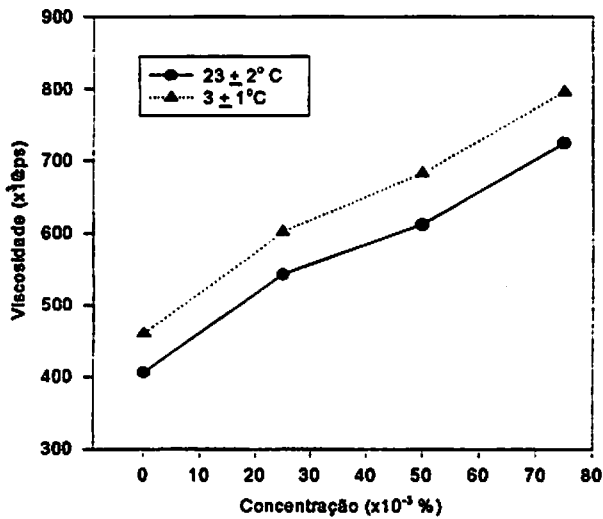


FIGURA 14. Viscosidade do doce de leite em função da concentração da goma Xantana, armazenado sob temperatura de 23±2°C (TA) e 3±1°C (TR).

Como se pode observar na Figura 14, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração da goma Xantana, independente da temperatura de armazenamento. Este hidrocolóide aumenta a viscosidade de um sistema por causa de seu grande tamanho molecular e por se tratar de um biopolímero polianiónico (Fennema, 1993). Concentrações crescentes de Xantana aumentam a viscosidade proporcionalmente, conforme mostrado na Figura 9.

Comparando-se os valores da viscosidade (Figura 14) à temperatura de $3\pm 1^{\circ}\text{C}$ (TR) e $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ (TA), verifica-se que esta é maior na temperatura mais baixa. De acordo com Blais, Boulet e Julien (1991), a viscosidade aumenta com o decréscimo da temperatura.

Observa-se, pela análise estatística (Tabela 1A), que a viscosidade do doce de leite apresenta diferença significativa entre os tratamentos.

4.2 Influência da goma Locusta sobre a viscosidade do doce de leite

A Figura 15 mostra o aumento proporcional da viscosidade em função da adição da concentração de Locusta em amostras de doce de leite. O aumento da viscosidade das soluções é uma das propriedades da Locusta, mesmo quando usada em baixas concentrações. Comparando-se os valores da viscosidade em todas as concentrações estudadas, verifica-se que esta é maior sob temperatura mais baixa, ou seja, a $3\pm 1^{\circ}\text{C}$ (TR), como mostra a Tabela 1A.

4.3 Tamanho do cristal de açúcar em função do tempo

A cinética de inibição de cristais de açúcar foi estudada, utilizando-se a velocidade de crescimento dos cristais (velocidade de cristalização) em função da concentração dos hidrocolóides utilizados, tendo sido esta velocidade determinada relacionando-se o tamanho do cristal com o tempo. Analisando-se as Figuras 16 e 17 pode-se verificar que esta relação é influenciada pelo tipo e concentração do

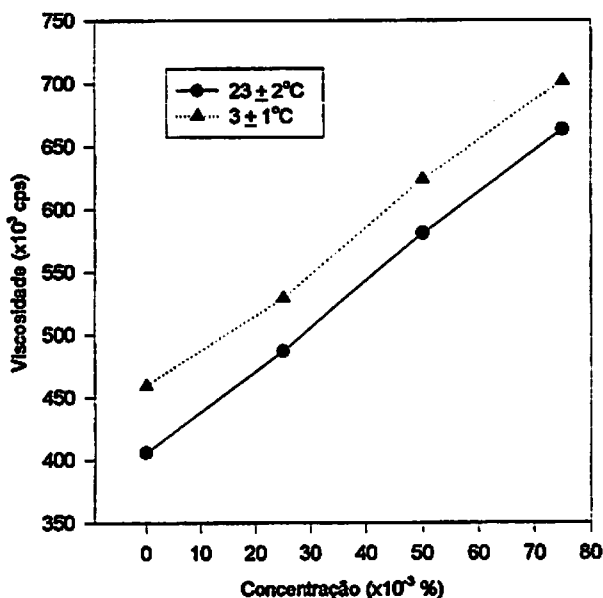


FIGURA 15. Viscosidade do doce de leite em função da concentração da goma Locusta, armazenado sob temperatura ambiente TA ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) e sob temperatura de refrigeração, TR ($3 \pm 1^\circ\text{C}$).

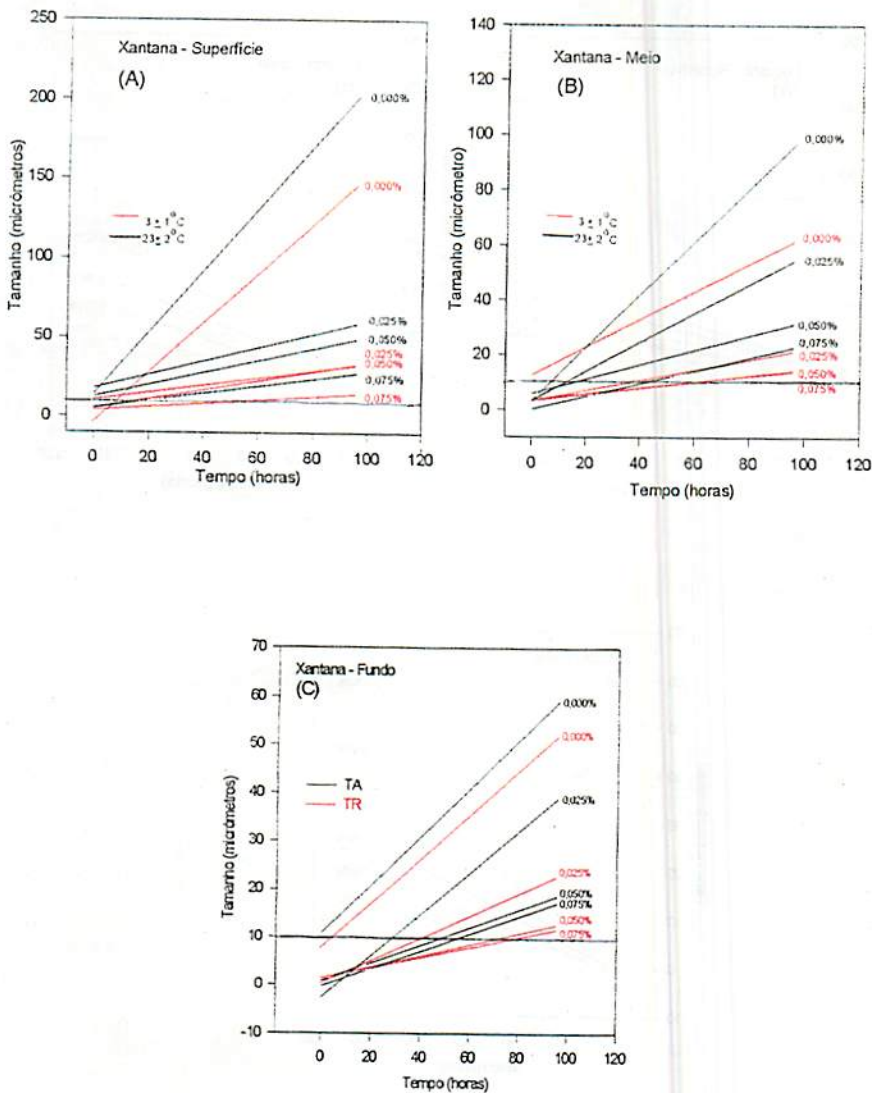


FIGURA 16 - Crescimento de cristais de açúcares em doce de leite variando a concentração de Xantana e temperatura de armazenamento (TA=23±2°C e TR=3±1°C). Amostras retiradas da: (A) superfície a 0cm; (B) meio a 4,5cm e (C) fundo da embalagem a 8,5cm.

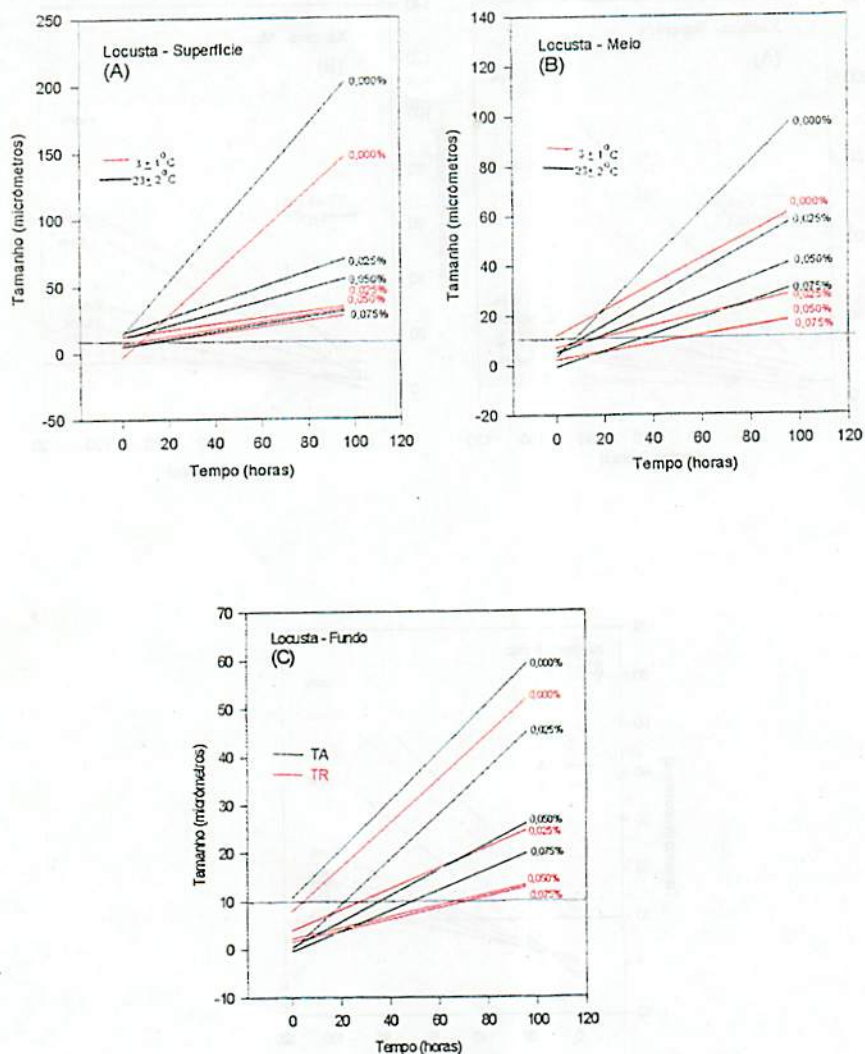


FIGURA 17 - Crescimento de cristais de açúcares em doce de leite variando a concentração de Locusta e temperatura de armazenamento (TA=23±2°C e TR=3±1°C). Amostras retiradas da: (A) superfície a 0cm; (B) meio a 4,5cm e (C) fundo da embalagem a 8,5cm.

hidrocolóide, temperatura de armazenamento e profundidade de amostragem. Pela análise estatística (Tabela 2A), pode-se observar que o tamanho dos cristais apresentaram diferença significativa entre os tratamentos.

Um modelo de regressão linear relacionando o tamanho estimado do cristal em função do tempo, se ajustou aos resultados obtidos e as equações que descrevem o efeito para os diferentes tratamentos e os respectivos coeficientes de determinação estão apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Pela equação $Y = a + bX$, que relaciona tamanho do cristal (Y) em função do tempo (X) de armazenamento e o alto coeficiente de determinação desta relação mostradas nas Tabelas 2 e 3, vemos que esta relação é linear e positiva em quaisquer das condições submetidas neste experimento. Resultados semelhantes foram encontrados por Souza (1979), que verificou que o doce de leite apresentava maior cristalização em maiores tempos de armazenamento. Shi, Hartel e Liang (1989) verificaram que o crescimento de cristais de açúcar (soluções puras) em função do tempo obedece uma equação linear. Lai e Schmidt (1990) mostraram, através de fotomicrografias, um aumento da cristalização da lactose em leite desnatado em pó, com o decorrer do tempo.

Derivando a equação $Y = a + bX$, temos:

$$\frac{\delta Y}{\delta X} = b = \text{velocidade de crescimento do cristal ou velocidade de cristalização } (\mu\text{m/hora})$$

Portanto, o coeficiente b de cada equação corresponde à velocidade de crescimento ($\mu\text{m/hora}$) para cada condição.

A evolução do crescimento dos cristais de açúcar através de fotomicrografias são mostradas variando a concentração de Xantana e Locusta, a temperatura de armazenamento e a profundidade de amostragem. Através das fotos pode-se verificar que o tamanho do cristal é maior quanto menor a concentração do hidrocolóide utilizado (Figuras 18 e 19), quanto maior a

TABELA 2. Coeficientes de equações de regressão para valores de tamanho de cristal de açúcar (Y) em função do tempo (X) em doce de leite adicionado da goma Xantana sob determinadas condições.

Modelo da equação			$Y = a + bX$	
Concentração (%)	Temperatura (°C)	Profundidade (cm)	Coeficientes	r^2
0,000	23±2	0,0	a = 14,220 b = 1,958	0,910
0,025	23±2	0,0	a = 17,780 b = 0,423	0,930
0,050	23±2	0,0	a = 12,664 b = 0,373	0,849
0,075	23±2	0,0	a = 5,692 b = 0,223	0,952
0,000	23±2	4,5	a = 3,392 b = 0,974	0,823
0,025	23±2	4,5	a = 3,324 b = 0,536	0,963
0,050	23±2	4,5	a = 5,870 b = 0,266	0,808
0,075	23±2	4,5	a = 0,376 b = 0,233	0,962
0,000	23±2	8,5	a = 10,784 b = 0,503	0,874
0,025	23±2	8,5	a = -2,57 b = 0,433	0,959
0,050	23±2	8,5	a = 0,894 b = 0,184	0,978
0,075	23±2	8,5	a = -0,216 b = 0,180	0,968
0,000	3±1	0,0	a = -4,728 b = 1,566	0,853
0,025	3±1	0,0	a = 9,812 b = 0,225	0,972

“...continua...”

Tabela 2, cont.

0,050	3±1	0,0	a = 4,296 b = 0,286	0,902
0,075	3±1	0,0	a = 3,172 b = 0,107	0,724
0,000	3±1	4,5	a = 11,114 b = 0,513	0,937
0,025	3±1	4,5	a = 1,840 b = 0,188	0,840
0,050	3±1	4,5	a = 2,390 b = 0,107	0,816
0,075	3±1	4,5	a = 2,036 b = 0,115	0,856
0,000	3±1	8,5	a = 7,512 b = 0,458	0,846
0,025	3±1	8,5	a = -0,002 b = 0,233	0,966
0,050	3±1	8,5	a = 1,200 b = 0,105	0,943
0,075	3±1	8,5	a = 1,156 b = 0,116	0,896

temperatura (Figuras 20 e 21) e quanto mais perto da superfície a amostra for retirada (Figuras 22 e 23).

4.4 Cinética de inibição de cristalização de açúcares em função da concentração do hidrocolóide Xantana

As velocidades de crescimento (coeficiente b) da Tabela 1 do Anexo foram plotados na Figura 24, para visualizar-se a cinética de inibição dos cristais de açúcares em função da concentração da goma Xantana. Analisando-se esta

TABELA 3. Coeficientes de equações de regressão para valores de crescimento de cristais de açúcares (Y) em função do tempo (X) em doce de leite adicionado do hidrocolóide Locusta sob determinadas condições.

Concentração (%)	Modelo da equação		Y = a + bX	r ²
	Temperatura (°C)	Profundidade (cm)	Coefficientes	
0,000	23±2	0,0	a = 14,220 b = 1,958	0,910
0,025	23±2	0,0	a = 15,320 b = 0,566	0,899
0,050	23±2	0,0	a = 11,778 b = 0,449	0,893
0,075	23±2	0,0	a = 5,482 b = 0,263	0,900
0,000	23±2	4,5	a = 3,392 b = 0,974	0,823
0,025	23±2	4,5	a = 5,156 b = 0,542	0,937
0,050	23±2	4,5	a = 4,792 b = 0,372	0,924
0,075	23±2	4,5	a = -0,726 b = 0,322	0,904
0,000	23±2	8,5	a = 10,784 b = 0,503	0,874
0,025	23±2	8,5	a = 4,163x10 ⁻¹⁸ b = 0,469	0,972
0,050	23±2	8,5	a = 0,474 b = 0,268	0,819
0,075	23±2	8,5	a = -0,420 b = 0,210	0,952
0,000	3±1	0,0	a = -4,728 b = 1,566	0,853
0,025	3±1	0,0	a = 11,468 b = 0,226	0,954
0,050	3±1	0,0	a = 6,440 b = 0,258	0,758

Tabela 3, Cont.

0,075	3±1	0,0	a = 4,472 b = 0,230	0,
0,000	3±1	4,5	a = 11,114 b = 0,513	0,937
0,025	3±1	4,5	a = 6,756 b = 0,215	0,698
0,050	3±1	4,5	a = 1,834 b = 0,162	0,943
0,075	3±1	4,5	a = 1,648 b = 0,159	0,874
0,000	3±1	8,5	a = 7,512 b = 0,458	0,846
0,025	3±1	8,5	a = 3,616 b = 0,215	0,865
0,050	3±1	8,5	a = 1,986 b = 0,114	0,870
0,075	3±1	8,5	a = 1,324 b = 0,115	0,893

mesma figura pode-se verificar que o aumento da concentração de Xantana reduziu a velocidade de crescimento dos cristais de açúcares (efeito inibitório) em doce de leite. Somente a amostra retirada da superfície e armazenada sob temperatura de $3\pm 1^{\circ}\text{C}$ (TR) teve um aumento da velocidade de crescimento com a adição de $50 \times 10^{-3}\%$ do hidrocolóide.

Este efeito inibitório pode ser atribuído ao efeito do hidrocolóide na viscosidade. Conforme observado na Figura 14, o aumento da concentração de Xantana provoca maior viscosidade, o que reduz a velocidade de crescimento, pois a cristalização é governada também pela velocidade de difusão das moléculas. Além do mais, sabe-se que as altas viscosidades diminuem a velocidade de reação porque o processo de difusão é lento. Isto também foi observado por Muhr e Blanshard (1986) e Resende (1995), estudando os efeitos

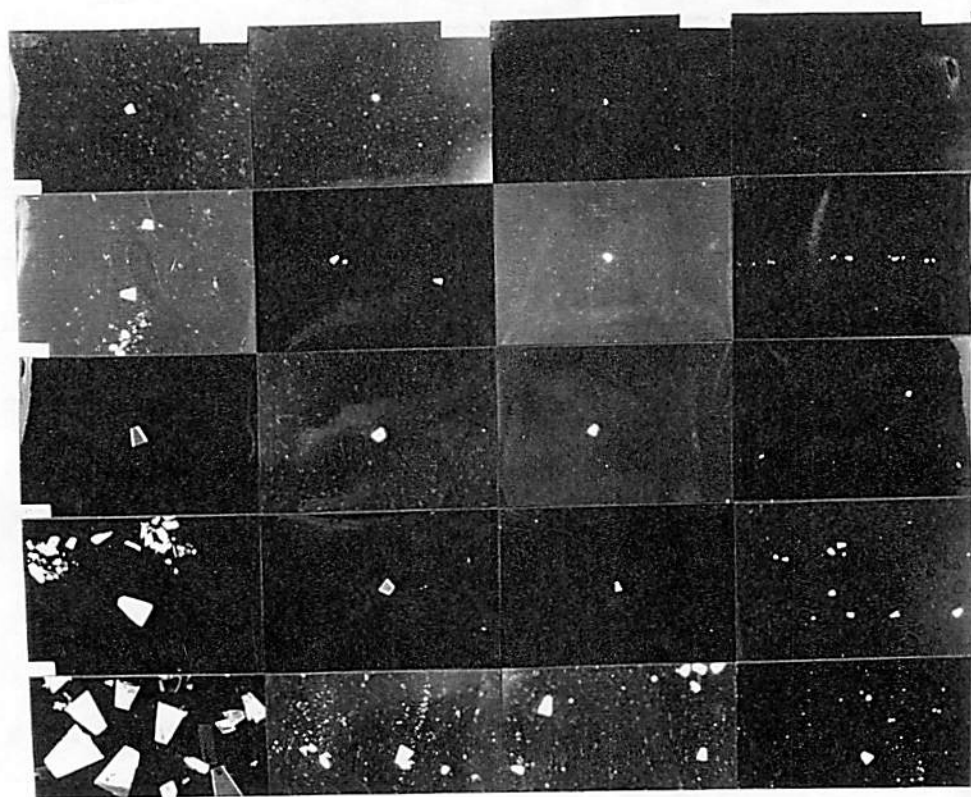


FIGURA 18 - Fotomicrografias da evolução de crescimento de cristais de açúcar em doce de leite, variando a concentração da goma Xantana. (Temperatura = $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e profundidade de amostragem = 0,00cm)

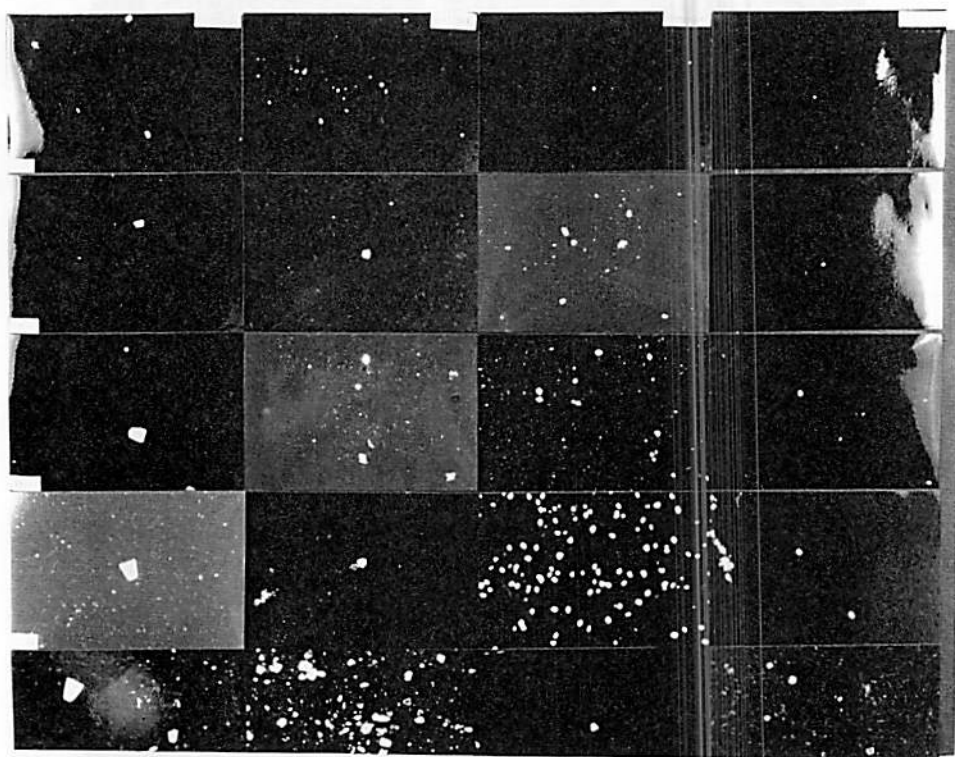


FIGURA 19 - Fotomicrografias da evolução de crescimento de cristais de açúcar em doce de leite, variando a concentração da goma Locusta. (Temperatura = $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e profundidade de amostragem = 0,00cm)

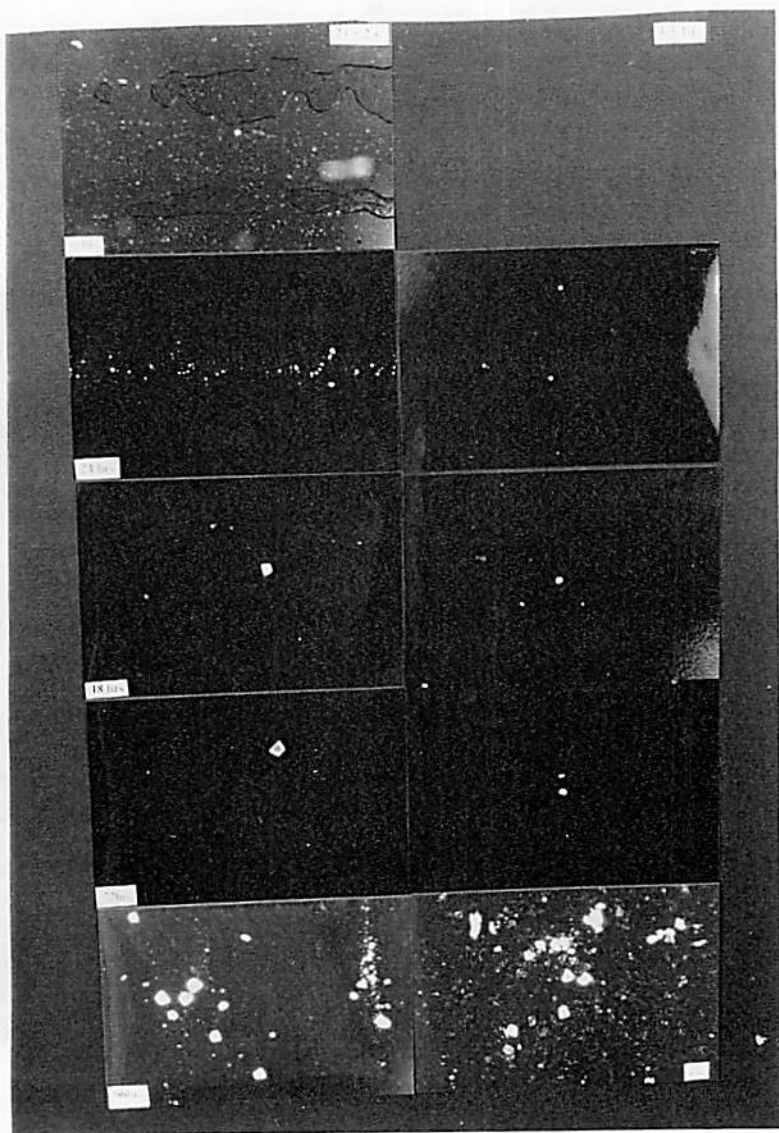


FIGURA 20 - Fotomicrografias da evolução de crescimento de cristais de açúcar em doce de leite, variando a temperatura de armazenamento. (Hidrocolóide = 0,050% Xantana e profundidade de amostragem = 4,5cm)

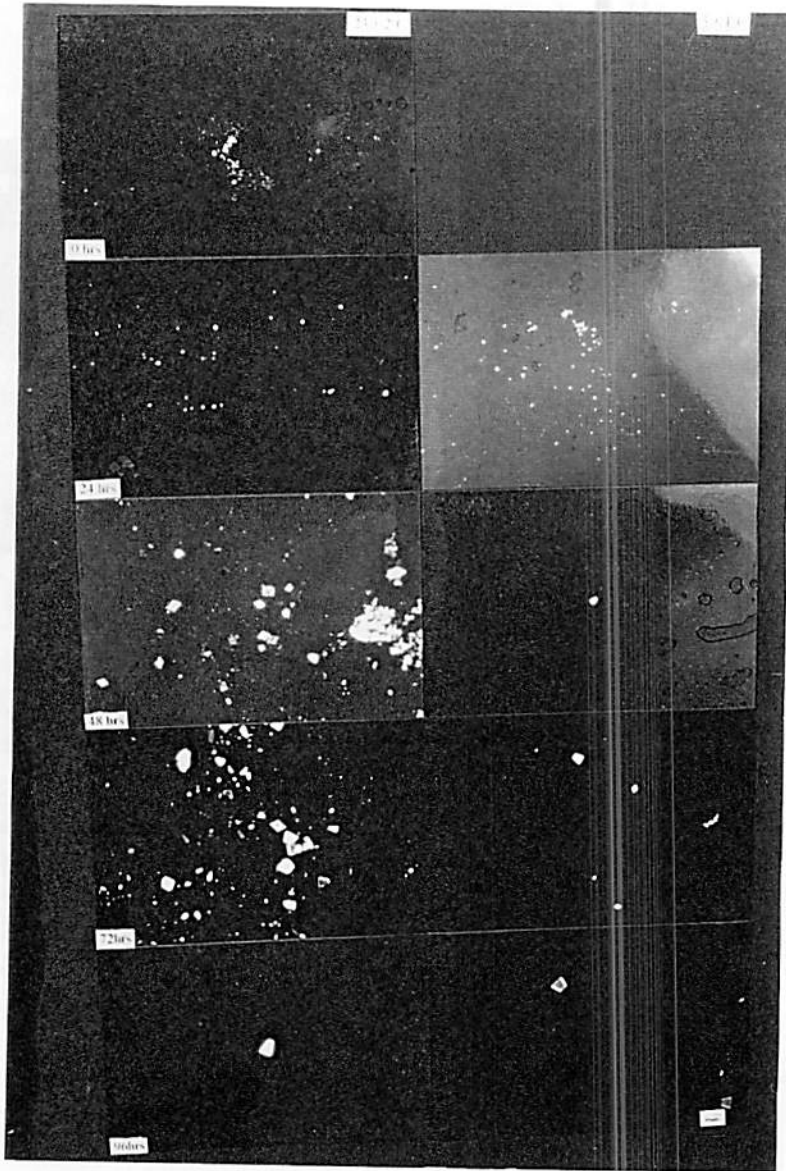


FIGURA 21 - Fotomicrografias da evolução de crescimento de cristais de açúcar em doce de leite, variando a temperatura de armazenamento. (Hidrocolóide = 0,050% Locusta e profundidade de amostragem = 4,5cm)

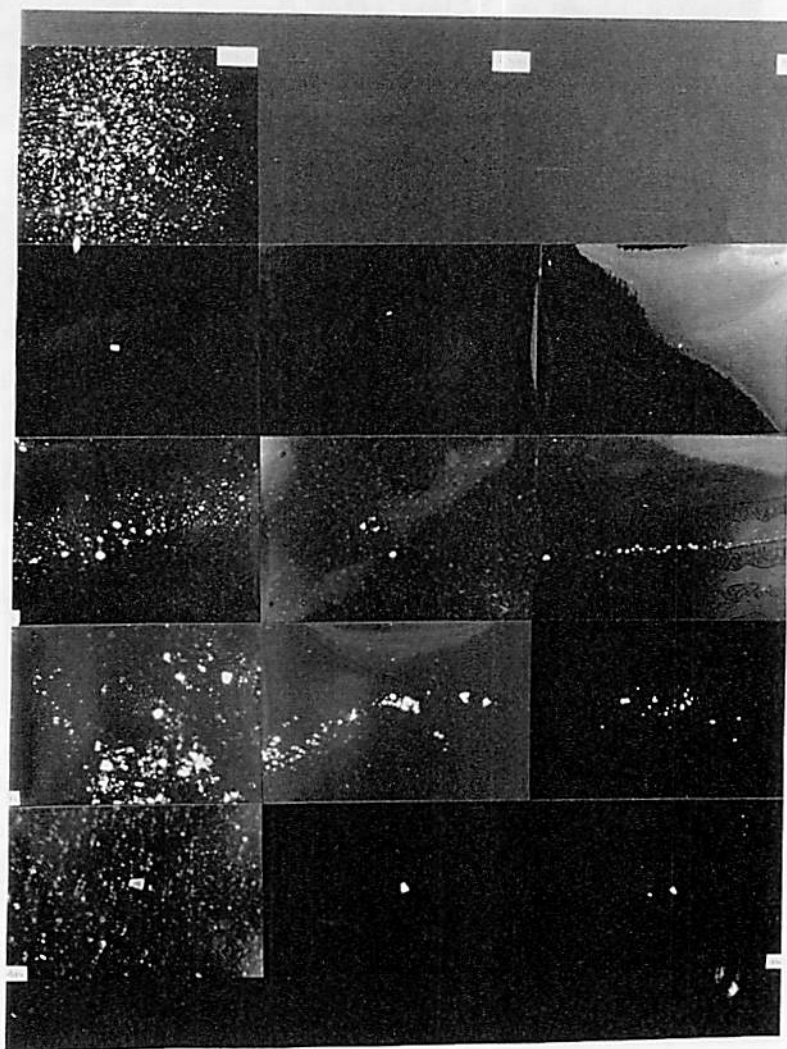


FIGURA 22 - Fotomicrografias da evolução de crescimento de cristais de açúcar em doce de leite, variando a profundidade de amostragem. (Hidrocolóide = 0,025% Xantana e temperatura de armazenamento = $3 \pm 1^\circ\text{C}$).



FIGURA 23 - Fotomicrografias da evolução de crescimento de cristais de açúcar em doce de leite, variando a profundidade de amostragem. (Hidrocolóide = 0,075% Locusta e temperatura de armazenamento = $23 \pm 2^\circ\text{C}$).

de polissacarídeos-sacarose na taxa de crescimento de gelo. O resultado foi atribuído à concentração de solutos, entre eles o da sacarose, e géis de alto peso molecular na fração de água não congelada, proporcionando uma região altamente viscosa na qual a mobilidade molecular é drasticamente retardada.

A redução da velocidade de crescimento de cristais é dependente da concentração de Xantana. Entretanto, podemos ver pela Figura 24, que essa dependência não é linear, pois há uma máxima concentração acima da qual adições de Xantana não têm maiores efeitos na redução da velocidade. Em algum ponto, neste estudo, $50 \times 10^{-3} \%$ de goma Xantana, maiores adições do hidrocolóide não têm mais efeito na inibição. Isto sugere que, acima destas concentrações, a incorporação das moléculas de açúcar à superfície da estrutura cristalina (reação na interface) seja mais importante do que a difusão (afetada pela viscosidade). Os dados mostram exceção para amostras retiradas da superfície, onde a redução da velocidade de crescimento começa praticamente após este ponto, ou seja, necessitam de uma maior adição de hidrocolóides para provocarem inibição na velocidade de crescimento dos cristais. Isto pode ser explicado pelo fato de a velocidade de crescimento de cristais ser maior para as amostras retiradas da superfície, pois, entre outros fenômenos, a evaporação superficial aumenta a concentração na superfície da solução e favorece a formação de núcleos, acentuando o problema de cristalização da lactose (Martins e Lopes, 1980).

Na Figura 24, observa-se que o efeito da concentração de Xantana na redução da velocidade de crescimento dos cristais é dependente da temperatura. Nas concentrações estudadas, a velocidade de crescimento é menor a $3 \pm 1^\circ\text{C}$ (TR) porque a viscosidade é maior a esta temperatura (Figura 14). Conseqüentemente, o efeito inibitório é maior a $3 \pm 1^\circ\text{C}$ (TR) quando comparado com o observado a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (TA).

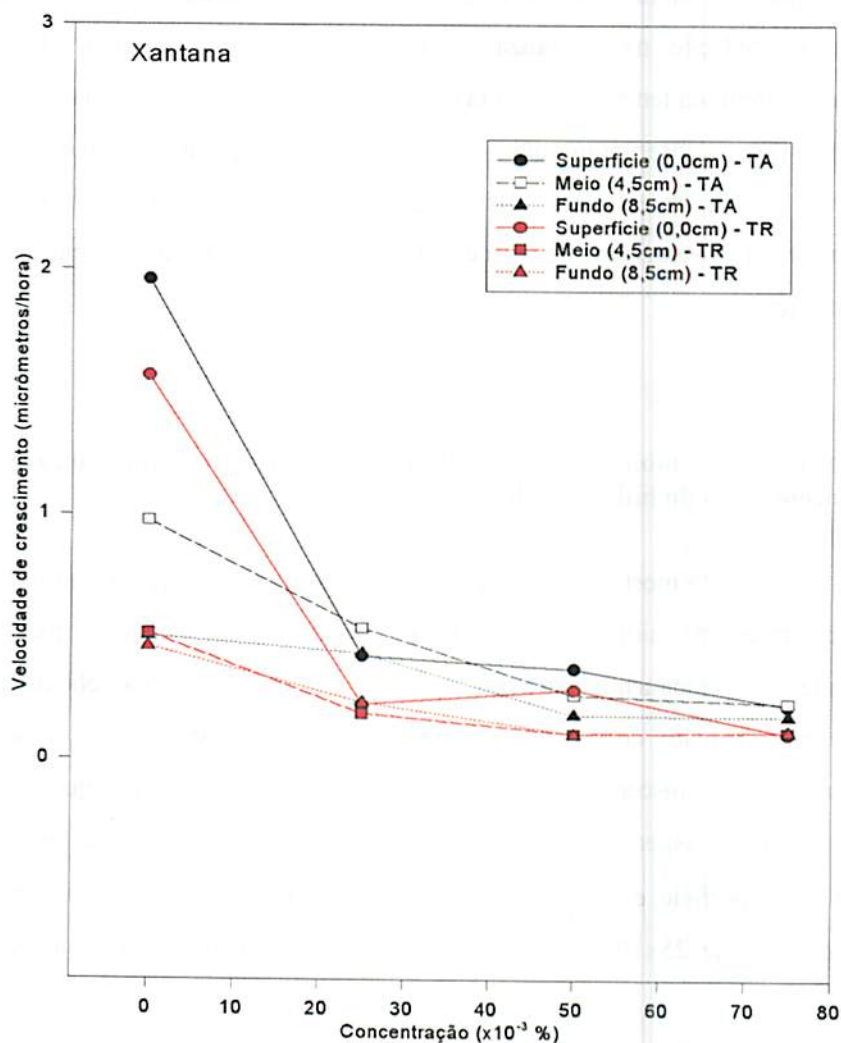


FIGURA 24 - Cinética de inibição de açúcares em função da concentração do hidrocolóide Xantana, adicionado ao doce de leite armazenado a temperatura de 23±2°C (TA) e 3±1°C(TR), sendo as amostras retiradas da superfície, meio e fundo da embalagem.

Resultados semelhantes foram encontrados por Nickerson (1962) em sorvetes, quando a diminuição da temperatura de armazenamento provocou uma significativa redução na cristalização de lactose. Jelen e Coulter (1973b) avaliaram o efeito da temperatura na taxa de crescimento de cristais de lactose em soluções puras e observaram que um aumento da temperatura aumentava a velocidade de crescimento dos cristais. Shi, Hartel e Liang (1989) também constataram que a velocidade de crescimento aumenta conforme a temperatura e a supersaturação.

4.5 Cinética de inibição de cristalização de açúcares em função da concentração do hidrocolóide Locusta

A Figura 25 mostra a cinética de inibição de cristais de açúcar em função da concentração do hidrocolóide Locusta (coeficiente das equações para as velocidades de crescimento extraídos da Tabela 3). Analisando-a, obtém-se a redução na velocidade de crescimento dos cristais de açúcar em doce de leite, conforme adições crescentes de Locusta, sob todas as condições a que foram submetidas neste experimento. Nota-se uma exceção nos dados da amostra retirada da superfície e armazenada sob temperatura de $3\pm 1^{\circ}\text{C}$ (TR): com a adição de mais de 25×10^{-3} % de Locusta, obteve-se aumento da velocidade de crescimento.

A redução da velocidade de crescimento em função da concentração de Locusta é atribuído ao fato de haver um aumento da viscosidade da solução, conforme mostrado na Figura 15. Segundo Muhr e Blanshard (1986), a cristalização é governada também pela velocidade de difusão das moléculas e sabe-se que as altas viscosidades diminuem a velocidade de reação porque o processo de difusão é lento.

Estes resultados estão de acordo com Nickerson (1962) que investigou o efeito de gomas vegetais na cristalização da lactose em sorvetes e concluiu que estas podem impedir a nucleação e, conseqüentemente, o desenvolvimento indesejável de grandes cristais de lactose devido à adsorção à superfície do cristal, ou mesmo retardando a migração de lactose até a superfície do cristal. Budiaman e Fennema (1987b) também verificaram que para um dado hidrocolóide, a velocidade de cristalização diminui com o aumento da viscosidade. O efeito da adição de Locusta na velocidade de cristalização também foi estudada por Sutton, Lips e Piccirillo (1996), concluindo que a adição do hidrocolóide em concentrações entre 0,2% e 0,3% (p/p) reduziu a taxa de recristalização d'água devido a adsorção deste polissacarídeo no cristal de gelo, impedindo a incorporação de mais moléculas de água na superfície.

Observa-se, na Figura 25, que em concentrações acima de $50 \times 10^{-3} \%$ de Locusta, a redução da velocidade de crescimento dos cristais praticamente independe da concentração. Esta observação conduz à conclusão de que a Locusta e, provavelmente, outros estabilizantes atuam por adsorção ao cristal em crescimento e, conseqüentemente, impedem a incorporação de mais moléculas - tanto de açúcares como do próprio hidrocolóide - na superfície do cristal. Os dados para amostras armazenadas à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (TA) e retiradas da superfície mostram que a redução da velocidade de crescimento começa praticamente após a adição de $75 \times 10^{-3} \%$, ou seja, é necessário uma maior concentração do hidrocolóide para provocar inibição significativa da velocidade de crescimento dos cristais. Isto pode ser atribuído à formação de gradientes de temperatura na superfície, aumentando a supersaturação e, conseqüentemente, a velocidade de crescimento.

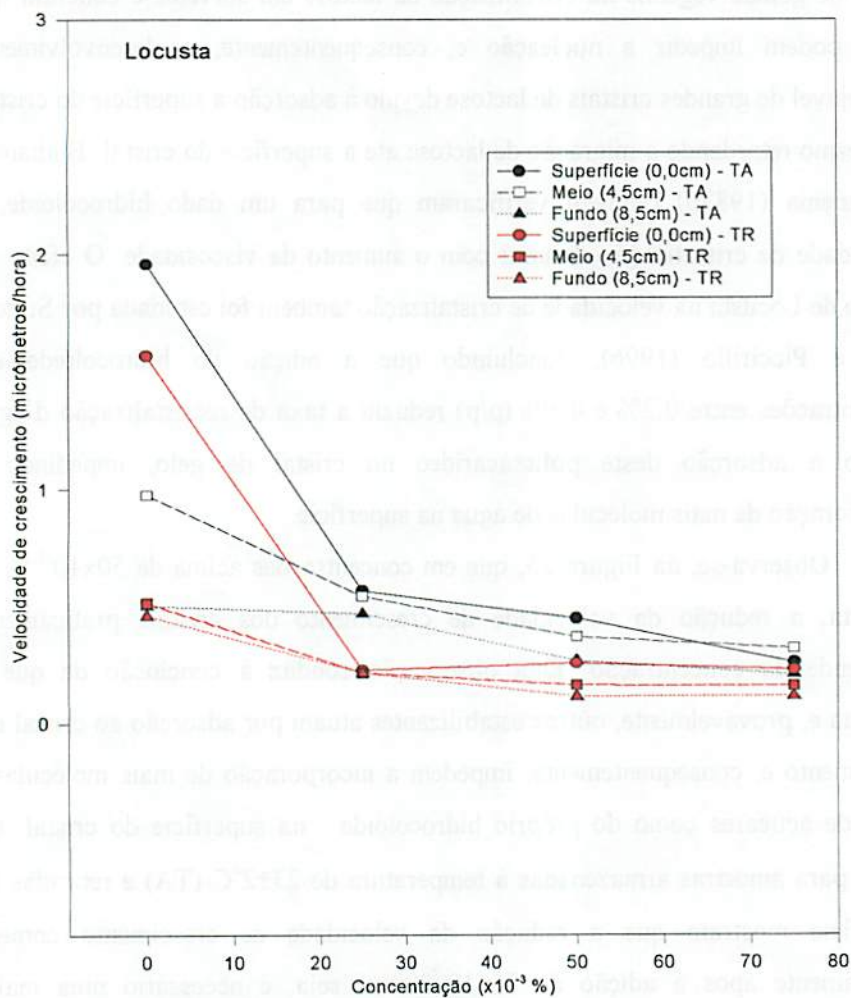


FIGURA 25 - Cinética de inibição de açúcares em função da concentração do hidrocolóide Locusta adicionado ao doce de leite armazenado sob temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ (TA) e $3 \pm 1^\circ\text{C}$ (TR), sendo as amostras retiradas da superfície, meio e fundo da embalagem.

O efeito inibitório da Locusta é dependente da temperatura, como pode ser observado na Figura 25, sendo maior a $3\pm 1^{\circ}\text{C}$ (TR). Este fato decorre de que, sob temperaturas mais baixas, a viscosidade aumenta quando se fixam os demais parâmetros (Figura 15), dificultando a transferência de massa, reduzindo assim a velocidade de crescimento do cristal.

Com relação ao aspecto, observou-se que amostras contendo a goma Locusta formaram um líquido amarelo na superfície.

5 CONCLUSÕES

A velocidade de crescimento no cristal de açúcar é influenciada pela concentração dos hidrocolóides empregados, pela temperatura de armazenamento e ponto de amostragem.

A goma Xantana apresenta maior efeito inibitório da velocidade de crescimento de cristais de lactose no doce de leite, em relação a goma Locusta.

O aumento da concentração de Xantana e Locusta reduz a velocidade de crescimento dos cristais de açúcar em doce de leite, o que se atribui ao efeito destes hidrocolóides na viscosidade.

A concentração dos hidrocolóides afeta a redução da velocidade de crescimento dos cristais, dependentemente da temperatura do meio.

ANEXOS

LISTA DE ANEXOS

Tabela		Página
1A	Análise de variância para a viscosidade, para os diferentes tratamentos.	73
2A	Análise de variância para o tamanho de cristais em função do tempo, para os diferentes tratamentos.	74

TABELA 1A. Análise de variância para a viscosidade, para os diferentes tratamentos.

Level	LSMEAN	Std Error	DOF	T	Pr > T	Alpha
GOMA 1	603.50000000	0.22821773	32	2644.4	0.0001	0.05
GOMA 2	556.50000000	0.22821773	32	2438.5	0.0001	0.05
CONC 1	433.00000000	0.32274861	32	1341.6	0.0001	0.05
CONC 2	540.25000000	0.32274861	32	1673.9	0.0001	0.05
CONC 3	625.00000000	0.32274861	32	1936.5	0.0001	0.05
CONC 4	721.75000000	0.32274861	32	2236.3	0.0001	0.05
TEMP 1	552.87500000	0.22821773	32	2422.6	0.0001	0.05
TEMP 2	607.12500000	0.22821773	32	2660.3	0.0001	0.05
GOMA*CONC 1 1	433.00000000	0.45643546	32	948.66	0.0001	0.05
GOMA*CONC 1 2	572.50000000	0.45643546	32	1254.3	0.0001	0.05
GOMA*CONC 1 3	647.50000000	0.45643546	32	1418.6	0.0001	0.05
GOMA*CONC 1 4	761.00000000	0.45643546	32	1667.3	0.0001	0.05
GOMA*CONC 2 1	433.00000000	0.45643546	32	948.66	0.0001	0.05
GOMA*CONC 2 2	508.00000000	0.45643546	32	1113.0	0.0001	0.05
GOMA*CONC 2 3	602.50000000	0.45643546	32	1320.0	0.0001	0.05
GOMA*CONC 2 4	682.50000000	0.45643546	32	1495.3	0.0001	0.05
GOMA*TEMP 1 1	571.50000000	0.32274861	32	1770.7	0.0001	0.05
GOMA*TEMP 1 2	635.50000000	0.32274861	32	1969.0	0.0001	0.05
GOMA*TEMP 2 1	534.25000000	0.32274861	32	1655.3	0.0001	0.05
GOMA*TEMP 2 2	578.75000000	0.32274861	32	1793.2	0.0001	0.05
CONC*TEMP 1 1	406.00000000	0.45643546	32	889.50	0.0001	0.05
CONC*TEMP 1 2	460.00000000	0.45643546	32	1007.8	0.0001	0.05
CONC*TEMP 2 1	515.00000000	0.45643546	32	1128.3	0.0001	0.05
CONC*TEMP 2 2	565.50000000	0.45643546	32	1238.9	0.0001	0.05
CONC*TEMP 3 1	596.50000000	0.45643546	32	1306.9	0.0001	0.05
CONC*TEMP 3 2	653.50000000	0.45643546	32	1431.7	0.0001	0.05
CONC*TEMP 4 1	694.00000000	0.45643546	32	1520.5	0.0001	0.05
CONC*TEMP 4 2	749.50000000	0.45643546	32	1642.1	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 1 1	406.00000000	0.64549722	32	628.97	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 1 2	460.00000000	0.64549722	32	712.63	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 2 1	543.00000000	0.64549722	32	841.21	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 2 2	602.00000000	0.64549722	32	932.61	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 3 1	612.00000000	0.64549722	32	948.11	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 3 2	683.00000000	0.64549722	32	1058.1	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 4 1	725.00000000	0.64549722	32	1123.2	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 1 4 2	797.00000000	0.64549722	32	1234.7	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 1 1	406.00000000	0.64549722	32	628.97	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 1 2	460.00000000	0.64549722	32	712.63	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 2 1	487.00000000	0.64549722	32	754.46	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 2 2	529.00000000	0.64549722	32	819.52	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 3 1	581.00000000	0.64549722	32	900.08	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 3 2	624.00000000	0.64549722	32	966.70	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 4 1	663.00000000	0.64549722	32	1027.1	0.0001	0.05
GOMA*CONC*TEMP 2 4 2	702.00000000	0.64549722	32	1087.5	0.0001	0.05

TABELA 2A. Análise de variância para o tamanho de cristais em função do tempo, para os diferentes tratamentos.

F.V.	GL	SQ	QM	F	Pt > F
C2	3	206978,05556	68992,68519	11463267,342	0,0000
T3	1	25110,42222	25110,42222	4172144,949	0,0000
G1*C2	3	311,05000	103,68333	17227,185	0,0000
G1*T3	1	3,47222	3,47222	576,916	0,0000
C2*T3	3	5512,41111	1837,47037	305299,236	0,0000
Erro 1	6	0,03611	0,00602		
D4	4	166333,11944	41583,27986	1931615,767	0,0000
Erro 2	8	0,17222	0,02153		
D4*G1	4	310,06389	77,51597	5074,552	0,0000
D4*C2	12	94247,40278	7853,95023	514155,708	0,0000
D4*T3	4	10022,00833	2505,50208	164021,691	0,0000
D4*G1*C2	12	197,32500	16,44375	1076,484	0,0000
D4*G1*T3	4	144,76389	36,19097	2369,228	0,0000
D4*C2*T3	12	4725,04722	393,75394	25776,944	0,0000
D4*G1*C2*T3	12	251,15833	20,92986	1370,165	0,0000
Erro 3	24	0,36661	0,01528		
P5	2	71138,20278	35569,10139	1164086,040	0,0000
Erro 4	4	0,12222	0,03056		
P5*G1	2	20,35833	10,17917	1691,395	0,0000
P5*C2	6	54746,91945	9124,48657	1516147,049	0,0000
P5*T3	2	5734,50278	2867,25139	476429,517	0,0000
P5*G1*C2	6	105,87500	17,64583	2932,075	0,0000
P5*G1*T3	2	18,46944	9,23472	1534,464	0,0000
P5*C2*T3	6	4344,33056	724,05509	120310,769	0,0000
P5*G1*C2*T3	6	190,98611	31,83102	5289,120	0,0000
Erro 5	12	0,07222	0,00602		
D4*P5	8	23537,71389	2942,21424	159878,341	0,0000
Erro 6	16	0,29445	0,01840		
D4*P5*G1	8	89,66945	11,20868	66,249	0,0000
D4*P5*C2	24	51597,83056	2149,90961	12707,148	0,0000
D4*P5*T3	8	4253,02500	531,62813	3142,215	0,0000
D4*P5*G1*C2	24	316,87500	13,20312	78,038	0,0000
D4*P5*G1*T3	8	53,33611	6,66701	39,406	0,0000
D4*P5*C2*T3	24	14315,58611	596,48275	3525,541	0,0000
D4*P5*G1*C2*T3	24	219,20834	9,13368	53,985	0,0000
Erro 7	413	69,87506	0,16919		
Total	7	745706,57777			

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILERA, J.M.; STANLEY, D.W. **Microstructural principles of food processing & engineering**. London: Elsevier Applied Science, 1990. 343p.
- BHARGAVA, A.; JELEN, P. Lactose solubility and crystal growth as affected by mineral impurities. **Journal of Food Science**, Chicago, v.61, n.1, p.180-184. 1996.
- BLAIS, A.; BOULET, M.; JULIEN, J.P. Leches concentradas y leche en polvo. In: AMIOT, J. **Ciencia y tecnologia de la leche**. Zaragoza: Acribia, 1991. Cap.X. p.297-334.
- BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 2ed. São Paulo: Livraria Varela, 1989. 223p.
- BRASIL. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Laboratório Nacional de Referência Animal. Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes. II. Métodos físicos e químicos**. Brasília, 1981. p.ir.
- BRASIL. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Departamento de Inspeção e Produtos de Origem Animal (DIPOA). **Regulamento técnico de identidade e qualidade de leite e produtos lácteos**. Brasília, 1997. 130p.
- BUDIAMAN, E.R.; FENNEMA, O. Linear rate of water crystallization as influenced by temperature of hidrocolloid suspensions. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v.70, n.3, p.534-546. 1987a.
- BUDIAMAN, E.R.; FENNEMA, O. Linear rate of water crystallization as influenced by viscosity of hidrocolloid suspensions. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v.70, n.3, p.547-554. 1987b.
- BUNN, C.W. **Cristais: seu papel na natureza e na ciência**. 3ed. Tradução por William Gerson Rolim de Camargo. São Paulo: Ed. Nacional/USP, 1972. 293p. Tradução de: *Crystals: Their role in nature and in science*.

- CAL-VIDAL, J.** Comportamento higroscópico e poder auto-aglomerante (caking) de suco de maracujá (*Passiflora edulis; f. flavicarpa*) liofilizado. São Paulo: USP, 1982. 205p. (Tese-Doutorado em Engenharia Química).
- CAMPOS, S.D.S.; GONÇALVES, J.R.; MORI, E.E.M.; GASPARETTO, C.A.** Reologia e textura de alimentos. Campinas: ITAL, 1989. 84p.
- CHINACHOTI, P.** Water mobility and its relation to functionality of sucrose-containing food systems. *Food Technology*, Chicago, v.47, n.1 p.134-140, Jan.1993.
- COELHO, E.B B.** Utilização da β -D-galactosidase no controle da cristalização do doce de leite. Viçosa: UFV, 1980. 69p. (Tese-Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos).
- DE ALMEIDA, L.C.** Indução de cristalinidade durante o congelamento de soluções-modelo com açúcares de frutos com adição de álcoois para reduzir a higroscopicidade dos correspondentes pós-liofilizados. Lavras: UFLA, 1995. 87p. (Tese - Mestrado em Ciência dos Alimentos).
- DE MELO, S.; GIAROLA, T.; CAL-VIDAL, J.** Tentative of inducing fruit sugar crystallization during freezing to reduce the higroscopicity of the corresponding freeze-dried powders. In: CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, MAKUHARI MESSE CHIB, 6, Japan, 1993. Proceedings...Japan, 1993.
- FENNEMA, O.R.** Instability of nonequilibrium states of water in frozen foods. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.11, n.2, p.152-169, jul./set.1991.
- FENNEMA, O.R.** Química de los alimentos. 2.ed. Tradução por Pedro Roncales Rabinal, José Fernandez-Salguero Carretero, Maria Asunción Esteban Quilez, et al. Zaragoza: Acribia, 1993. Tradução de: Food Chemistry.
- FLINT, E.** Princípios de cristalografia. Moscou: Paz, 1966. 243p.
- GARCIA-OCHOA, F.; CASAS, J.A.** Apparent yield stress in xanthan gum solutions at low concentrations. *The Chemical Engineering Journal*, New York, v.53, p.B41-B46.1994.

- GOFF, H.D. Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods. ✓
Food Research International, Ontario, v.25, p.317-325.1992.
- HARTEL, R.W. Controlling sugar crystallization in food products. ✓
Food Technology, Chicago, v.47, n.11, p.99-107, Nov. 1993.
- HOSKEN, F.S. Doce de leite - durabilidade e cristalização. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, n.147, p.10-17, nov./dez.1969.**
- HOUGH, G.; MARTINEZ, E.; CONTARINI, A. Sensory and objective measurement of sandiness in dulce de leche, a typical argentine dairy product. **Journal of Dairy Science, Champaign, v.73, n.3, p.604-611.1990.**
- HUNZIKER, O.F. **Condensed milk and milk powder. 5ed. La Grange, Illinois, 1934. 696p.**
- HUNZIKER, O.F.; NISSEN, B.H. Lactose solubility and lactose crystal formation. II.Lactose crystal formation. **Journal of Dairy Science, Champaign, v.10, n.1, p.139-154, Mar.1927.**
- JELLEN, P.; COULTER, S.T. Effects of certain salts and other whey substances on the growth of lactose crystals. **Journal of Food Science, Chicago, v.38, n.7, p.1186-1189, 1973a**
- JELLEN, P.; COULTER, S.T. Effects of supersaturation and temperature on the growth of lactose crystals. **Journal of Food Science, Chicago, v.38, n.7, p.1182-1185. 1973b**
- KAMMERMEYER, K.; HICKMAN, K.C.D.; MAYOR, C.J.; MONET, G.P.; OSBURN, J.O.; POWERS, J.E.; RIGGLE, J.W.; RUTZ, L.O. Other diffusional operations. In: PERRY, J.H.; PERRY, R.H.; CHILTON, C.H.; KIRKPATRICK, S.D. **Chemical engineer's handbook. 4.ed. New york: McGraw-Hill Book, 1963. Seção 17, p.1-48.**
- KATZBAUER, B. Xanthan gum: an indispensable stabiliser for modern foods. ✓
Food Tech Europe, London, v.3, p.44-48, Dec.1996/Jan.1997.
- LAI, H.; SCHMIDT, S.J. Lactose crystallization in skim milk powder observed by hydrodynamic equilibria, scanning electron microscopy and H² nuclear

magnetic resonance. *Journal of Food Science*, Chicago, v.55, n.4, p.994-999. 1990.

LEVINE, H.; SLADE, L. Interpreting the behavior of low-moisture foods. In: HARDMAN, T.M. *Water and food quality*. London: Elsevier Applied Science, 1989. Cap.3. p.71-134.

MAIA, M.C.A. Influência da adição de pectina, gelatina e ácido cítrico na higroscopicidade dos pós-liofilizados de sucos cítricos. Lavras: ESAL, 1988. 178p. (Tese - Mestrado em Ciência dos Alimentos).

MARTINS, J.F.P.; LOPES, C.N. Doce de Leite: aspectos da tecnologia de fabricação. *Instruções Técnicas*. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, n.18, p.1-37, 1981.

MCCABE, W.L. Cristalizacion. In: PERRY, J.H. (coord.) *Manual del ingeniero quimico*. 3.ed. Tradução por Santiago Alonso. Mexico: Union Tipografica Editorial Hispano Americana, 1966. Tomo II, p.1639-1674. Tradução de: *Chemical Engineers' Handbook*.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. Crystallization. In: _____. *Unit operations of chemical engineering*. 5ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993. p.883-903.

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

NICKERSON, T.A. Lactose crystallization in ice cream. IV. Factors responsible for reduced incidence of sandiness. *Journal of Dairy Science*, Champaign, v.45, n.3, p.354-359. 1962.

NICKERSON, T.A.; MOORE, E.E. Solubility interrelations of lactose and sucrose. *Journal of Food Science*, Chicago, v.37, n.1, p.60-61, Jan./Feb.1972.

NICKERSON, T.A. ; MOORE, E.E. Alpha lactose and crystallization rate. *Journal of Dairy Science*, Champaign, v.57, n.2, p.160-164, Feb.1974.

- NICKERSON, T.A.; PATEL, K.N. Crystallization in solutions supersaturated with sucrose and lactose. *Journal of Food Science*, Chicago v.37, n.5, p.693-697, Sept./Oct.1972.
- PINTO, R.V. Doce de leite - fabricação tradicional. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, Juiz de Fora, v.34, n.205, p.37-38, set./out.1979.
- RESENDE, J.V de. Redução de danos de congelamento em frutos de melão (*Cocumesc melo L. Inodorus*) utilizando substâncias crioprotetoras de concentrações e origem diversas. Lavras: UFLA, 1995. 136p. (Tese - Mestrado em Ciência dos Alimentos)
- ROCKS, J.K. *Food Technology*, Chicago, v.25, n.5, p.22-31, May.1971.
- ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technology*, Chicago, v.45, n.12, p.66-71. 1991.
- ROSENBERG, J.L. Química geral. 6.ed. Tradutores Viktoria Klara Lakatos Osório, Ana Maria da Costa Ferreira e Miuaco Kawashita Kuya. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1982. Tradução de: Schaum's Outline of Theory and Problems of College Chemistry.
- SABIONI, J.G. Control of lactose crystallization in "dulce de leche" by beta-D-galactosidase activity from permeabilized *Kluyveromyces lactis* cells. *Journal of Dairy Science*, Champaign, v.67, n.10, p.2210-2215. 1984.
- SAITO, Z. Particle structure in spray-dried milk and instant skim powder as related to lactose crystallization. *Food Microstructure*, Chicago, v.4, p.33-40.1985.
- SANTOS, D.M.; MARTINS, J.F.P.; SANTOS, N.C.dos. Arenosidade e outros problemas do doce de leite. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, Campinas, n.52, p.61-80, jul./ago.1977.
- SHI, Y.; HARTEL, R.W.; LIANG, B. Formation and growth phenomena of lactose nuclei under contact nucleation conditions. *Journal of Dairy Science*, Champaign, v.72, n.11, p.2906-2915. 1989.
- SILVA, T.J.P. Utilização da beta-D-galactosidase no processo contínuo de fabricação do doce de leite homogeneizado. Viçosa: UFV, 1980. 65p. (Tese - Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos).

- ✓ SOUZA, G de. Utilização da goma xantana na indústria de alimentos. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.21, n.3, p.277-290, jul./set. 1984.
- SOUZA, L.R.P. Efeito da acidificação e do tratamento térmico do leite na qualidade do doce de leite. Viçosa: UFV, 1979. 61p. (Tese - Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos).
- SOUZA, G.; SHIROSE, I.; VALLE, J.L.E.; FERRERA, V.L.P.; FIGUEIREDO, I.B. de. Aceitabilidade do doce de leite pastoso misto de leite de vaca e extrato protéico líquido de soja. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n.3, p.395-411, jul./set.1981.
- SUTTON, R.L.; LIPS, A.; PICCIRILLO, G. Recrystallization in aqueous fructose solutions as affected by locust bean gum. **Journal of Food Science**, Chicago, v.61, n.4, p.746-748. 1996.
- ✓ TORRESTIANA, B.; GALINDO, E.; BRITO, E. Cooperative binding of sucrose in xanthan gum solutions. **Biotechnology Progress**, Washington, v.4, n.1, p.1-5. 1988.
- ✓ TORRESTIANA, B.; GALINDO, E.; BRITO, E. Diffusion of sucrose in xanthan gum solutions. **Bioprocess Engineering**, New York, v.4, p.265-273. 1989.
- TWIEG, W.C.; NICKERSON, T.A. Kinetics of lactose crystallization. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v.51, n.11, p.1720-1724. 1968.
- VAN KREVELD, A; MICHAELS, A.S. Measurement of crystal growth of α -lactose. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v.48, n.3, p.259-265, Mar.1965.
- VARGAS, M.M. Influência da gordura, da glucose e do amido na cristalização de doce de leite. Viçosa: UFV, 1979. 75p. (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos).