

## CAPÍTULO 10

# Conservação pelo frio



Neste capítulo, definem-se os conceitos de refrigeração e congelamento, estudando-se o efeito dessas operações nos agentes alterantes, assim como as modificações que ocorrem nos alimentos durante sua aplicação. Também se descrevem os principais sistemas para a produção industrial de frio e os métodos e equipamentos mais utilizados atualmente na indústria alimentícia. O descongelamento e os métodos aplicados para esse processo são tratados no último item.

### INTRODUÇÃO

O emprego de baixas temperaturas é um dos métodos mais antigos para conservar os alimentos. Parece que os homens pré-históricos guardavam a caça em meio ao gelo para comê-la posteriormente, e, já no século VIII a.C., os chineses mantinham o gelo do inverno em covas ou sob a terra para usá-lo no verão. A produção contínua de frio para aplicação na indústria alimentícia, iniciada no século XIX, foi justamente uma das grandes inovações da Tecnologia de Alimentos. Esse grande avanço permitiu o armazenamento e o transporte dos alimentos perecíveis. Por volta de 1830, começaram a se desenvolver algumas máquinas frigoríficas industriais, que, no final do século XIX, foram instaladas em barcos para o transporte de carne congelada da Argentina, Austrália e Nova Zelândia para a Europa, onde era recebida em excelentes condições. A disponibilidade de refrigeradores e de congeladores ao longo de toda a cadeia alimentar, incluindo os domicílios, melhorou consideravelmente a qualidade dos produtos refrigerados e congelados.

O efeito conservador do frio baseia-se na inibição total ou parcial dos principais agentes responsáveis pela alteração dos alimentos: o crescimento e a atividade dos microrganismos, as atividades metabólicas dos tecidos animais e vegetais após o sacrifício e a colheita, as enzimas e as reações químicas. A aplicação do frio, em suas duas importantes vertentes — *refrigeração* e *congelamento* —, permite prolongar a vida útil dos alimentos, sejam frescos ou processados, durante períodos de tempo relativamente longos, com repercussão mínima em suas características nutritivas e organolépticas. Assim, amplia-se a esfera de utilização da

matéria-prima, tanto no que se refere ao tempo como à distância geográfica.

A aplicação de frio baseia-se em uma das operações unitárias mais empregadas na indústria alimentícia: a transmissão de calor. Nesse caso, diferentemente da aplicação de calor, o foco quente é o alimento, do qual o calor passa a um meio exterior frio.

### CONCEITOS DE REFRIGERAÇÃO E CONGELAMENTO

Embora a refrigeração e o congelamento baseiem-se na redução da temperatura dos alimentos para prolongar seu período de conservação, há grandes diferenças entre ambos.

Entende-se por *refrigeração* a redução e a manutenção da temperatura dos alimentos acima de seu ponto de congelamento, sendo mais usuais as temperaturas compreendidas entre 8°C e -1°C. Isso significa que a refrigeração implica apenas mudanças no *calor sensível* do produto. Essa redução da temperatura retarda o crescimento dos microrganismos, das atividades metabólicas dos tecidos animais depois do sacrifício e dos tecidos vegetais depois da colheita, das reações químicas e enzimáticas e da perda de umidade. É importante assinalar que todos esses fenômenos não são totalmente evitados, já que a redução da temperatura não é muito grande. Ou seja, a refrigeração dos alimentos prolonga sua vida útil durante um período limitado (em geral, dias ou semanas), que depende, entre outros fatores, das características do produto e da temperatura de armazenamento. Contudo, isso é suficiente para que os alimentos

muito perecíveis cheguem aos consumidores ou às indústrias de transformação.

Já o congelamento supõe a redução maior da temperatura do alimento, abaixo de seu ponto de congelamento, considerando-se que, na maioria dos alimentos, o congelamento inicia-se a temperaturas inferiores a 0°C. Para a conservação a longo prazo, os alimentos normalmente são congelados e mantidos a -18°C. O congelamento não apenas implica mudança no calor sensível do alimento, como também necessita eliminar o calor latente associado à mudança de fase correspondente à transformação de uma parte da água líquida em gelo. Essa mudança de estado da água é a principal diferença entre a refrigeração e o congelamento. Como consequência da formação de cristais de gelo, grande parte da água é imobilizada e não está disponível nem como solvente nem como reativo, e a difusão das espécies químicas é muito limitada. Desse modo, detêm-se o crescimento e a atividade dos microrganismos e reduz-se consideravelmente a velocidade das reações químicas e enzimáticas. Ou seja, o efeito global do congelamento de uma parte da água do alimento é a diminuição da  $a_w$  na fase líquida. Essa  $a_w$  reduzida, junto com as baixas temperaturas empregadas, permite a conservação durante períodos de tempo bastante longos (meses e até anos). Diferentemente da refrigeração, em que o metabolismo celular mantém certa atividade, no congelamento, ele é detido por completo. Por isso, nos alimentos vegetais, é muito importante que, antes do congelamento, eles tenham adquirido o grau de amadurecimento adequado para o consumo após o descongelamento.

O termo *ultracongelado* aplica-se aos produtos que foram congelados o mais rapidamente possível a -18°C e armazenados em temperatura inferior a -18°C. Nessas condições, assegura-se a ótima qualidade.

## REFRIGERAÇÃO E ARMAZENAMENTO EM REFRIGERAÇÃO

A refrigeração e o armazenamento em refrigeração constituem um dos métodos mais suaves de conservação. Os alimentos refrigerados geralmente são considerados como frescos e de boa qualidade, sendo essa a razão de sua grande aceitação pelos consumidores.

### Efeito da refrigeração na velocidade das reações químicas e enzimáticas e no crescimento dos microrganismos

A velocidade das reações químicas e enzimáticas diminui em termos logarítmicos com a temperatura, conforme

descreve a lei de Arrhenius. Portanto, a refrigeração reduz a velocidade das reações químicas e enzimáticas e permite controlar a perda de qualidade dos alimentos decorrente da atividade fisiológica ou de outras reações químicas: oxidação de lipídeos, degradação de pigmentos e vitaminas, desnaturação de proteínas, etc.

Para descrever o efeito da temperatura na velocidade dos processos químicos, costuma-se utilizar o coeficiente de temperatura ou valor  $Q_{10}$ , definido como a mudança que experimenta a velocidade da reação quando a temperatura em que se realiza varia 10°C:

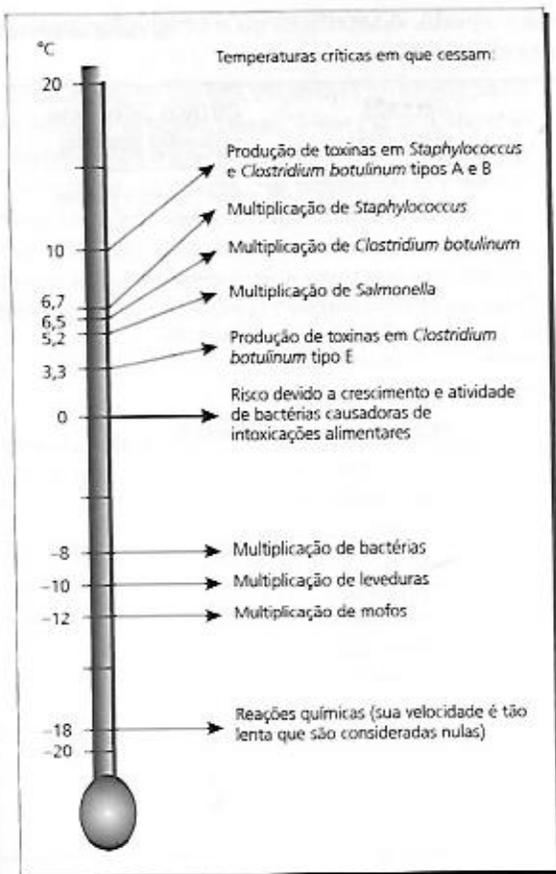
$$Q_{10} = \frac{\text{Velocidade de reação à temperatura } T}{\text{Velocidade de reação à temperatura } T-10^{\circ}\text{C}} \quad (10.1)$$

Para a maioria dos processos químicos, o valor  $Q_{10}$  oscila entre 2 e 3, indicando que, para cada 10°C de diminuição da temperatura, a velocidade dos processos reduz-se à metade ou a um terço.

A temperatura é um dos fatores ambientais que mais influem no crescimento e na atividade metabólica dos microrganismos, visto que, em última análise, dependem de enzimas (Figura 10.1). A refrigeração detém o crescimento dos microrganismos termófilos e de muitos mesófilos (entre os quais inclui-se a maioria dos patógenos importantes nos alimentos) porque eles têm a temperatura ótima de crescimento superior às empregadas nesse processo. A temperatura mínima de crescimento da maioria dos microrganismos mesófilos é de 10°C. Ou seja, não representam problema sério, pois, durante a refrigeração, empregam-se temperaturas inferiores a essa.

Os microrganismos psicrotóxicos, que têm a temperatura ótima de crescimento entre 25°C e 35°C, podem multiplicar-se a 5°C ou em temperaturas inferiores. Ou seja, eles são os predominantes e os principais causadores de alterações nos alimentos refrigerados (carnes, peixes, leite, etc.). Entre os gêneros mais importantes que contam com espécies de bactérias psicrotóxicas, podem-se mencionar *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Erwinia*, *Corynebacterium* e *Flavobacterium*. A maioria de leveduras e mofos também é psicrotóxica. Embora os tempos de geração desses microrganismos psicrotóxicos sejam relativamente longos, seu metabolismo é bastante ativo em temperaturas de refrigeração. Devem-se destacar a produção e a atividade de enzimas hidrolíticas (como proteases e lipases), responsáveis por problemas tecnológicos e alterações organolépticas no leite, na carne e no peixe.

Normalmente, a proliferação desses microrganismos psicrotóxicos faz com que as características organolépticas do produto sejam inaceitáveis antes que o crescimento de outros microrganismos menos psicotolerantes represente um risco sanitário para o consumidor. Na verdade, durante muitos anos, pensou-se que os alimentos refrigerados eram seguros do



**Figura 10.1** Relação entre a temperatura, as reações de deterioração e o crescimento e a produção de toxinas de alguns microrganismos de interesse nos alimentos.

ponto de vista microbiológico, considerando que as temperaturas inferiores a 5°C a 7,2°C inibiriam o crescimento da maioria dos microrganismos patogênicos de interesse nos alimentos. Contudo, comprovou-se que alguns microrganismos patogênicos são capazes de proliferar-se em temperaturas de refrigeração (3°C a 10°C): *Listeria monocytogenes*, *Aeromonas hydrophila*, *Clostridium botulinum*, *Yersinia enterocolitica*, *Vibrio parahaemolyticus* e *Plesiomonas shigelloides*. É preciso destacar que a temperatura mínima de produção de toxina de *Cl. botulinum* tipo E é de 3,3°C e que *Y. enterocolitica* e *L. monocytogenes* podem sobreviver e proliferar-se em temperaturas compreendidas entre 0°C e 3°C. Essas bactérias patogênicas psicrotróficas podem desenvolver-se inclusive em alimentos corretamente refrigerados, embora o façam lentamente e requeiram tempos muito longos para alcançar contagens elevadas. É preocupante que possam chegar a atingir níveis de  $10^6$  ufc g<sup>-1</sup> sem que se percebam sinais evidentes de

alteração no produto (p. ex., *L. monocytogenes*). O perigo que esses microrganismos podem representar é particularmente importante nos alimentos refrigerados que são armazenados durante longos períodos de tempo em condições tradicionalmente consideradas adequadas e que são consumidos crus ou que, antes de serem consumidos, não se aquecem suficientemente para que essas bactérias sejam destruídas. Portanto, convém manter a temperatura de refrigeração o mais próxima possível de 0°C.

## Importância das características do alimento

Nos alimentos constituídos por tecidos que mantêm certa atividade metabólica após o sacrifício ou a colheita, é importante levar em conta as peculiaridades de cada produto para realizar a refrigeração de forma adequada (Tabela 10.1). Em algumas ocasiões, quando a redução da temperatura é muito acentuada ou a velocidade de resfriamento é rápida demais, podem-se produzir certas alterações. O caso mais representativo é o *encurtamento pelo frio* da carne, que se caracteriza pelo endurecimento e pela menor capacidade de retenção de água. Esse encurtamento pelo frio ocorre quando as carcaças resfriam rapidamente de 0°C a 5°C antes da resolução do *rigor mortis* (Volume II, Capítulo 7).

No peixe, especialmente o de águas frias, a refrigeração é menos eficaz do que em outros produtos, porque seu metabolismo está adaptado às baixas temperaturas e tem elevado conteúdo em gorduras insaturadas. As reações autolíticas e a auto-oxidação das gorduras são as principais causas de sua deterioração relativamente rápida em temperaturas de refrigeração. Além disso, em sua flora contaminante, predominam as espécies psicrotróficas.

Nos tecidos vegetais intactos, a respiração aeróbica prossegue após a colheita. Isso implica a transformação de carboidratos e de ácidos orgânicos em dióxido de carbono, água, calor e pequenas quantidades de compostos voláteis e outras substâncias. A velocidade de respiração varia muito de um vegetal a outro. Os produtos com velocidade de respiração elevada são muito perecíveis. A temperatura de refrigeração mais adequada é a que permite a respiração, embora lentamente, e que, ao mesmo tempo, impede o progresso das principais reações que levam à alteração. Em todo caso, para determinar o equipamento e o tempo necessários para a refrigeração desse tipo de alimento, é preciso levar em conta o calor gerado pela respiração.

Ainda que a refrigeração prolongue a vida útil da maior parte dos alimentos, algumas frutas e hortaliças procedentes de países tropicais e subtropicais sofrem alterações fisiológicas quando expostas a temperaturas inferiores às requeridas para seu armazenamento ótimo (sem chegar ao congelamen-

**Tabela 10.1** Características dos produtos após a colheita, o sacrifício ou a produção que determinam as condições de armazenamento em refrigeração

PRODUTO	FRUTAS E HORTALIÇAS	TECIDOS ANIMAIS	OUTROS (leite, ovos, alimentos prontos)
Presença de camada protetora natural	Sim	Não	Não (exceto casca de ovo)
Características fisiológicas:			
• Tipo e duração da respiração	Aeróbica durante todo o armazenamento (climática em algumas frutas)	Anaeróbica durante 24 horas e, depois, cessa completamente	Nenhuma
• Calor gerado	Moderado ou substancial	Escasso	Nenhum
• Dano por alteração do metabolismo durante a refrigeração	Dano por frio em alguns produtos	Encurtamento pelo frio em alguns casos	Não
Tendência da qualidade após colheita, sacrifício ou produção	Algumas frutas melhoram com o tempo (amadurecimento) Outras frutas e hortaliças iniciam sua alteração imediatamente após a colheita	Alteração (exceto a melhoria temporal das carnes que são maturadas)	Alteração
Causas comuns de alteração	Microbiológicas, fisiológicas, patológicas e físicas	Microbiológicas	Microbiológicas, químicas e físicas

Fonte: Fennema (1975).

to). Isso se deve a alterações em seu metabolismo e na integridade e permeabilidade de suas membranas biológicas. Esse tipo de alteração é conhecido como *dano pelo frio* e apresenta diferentes manifestações conforme o produto: escurecimento interno e/ou externo, picaduras e manchas na casca ou apodrecimento e impossibilidade de amadurecimento das frutas. Esse dano pelo frio ocorre, por exemplo, nas bananas armazenadas em temperaturas inferiores a 12°C a 13°C e em certas variedades de maçãs abaixo de 1°C.

Os demais alimentos não constituídos por tecidos (ovos, leite, alimentos prontos, etc.) são considerados fisiologicamente inativos e, embora sejam suscetíveis de alterar-se em diferentes graus, mantêm durante mais tempo seus atributos de qualidade quando refrigerados em temperaturas próximas ao seu congelamento. O pão é uma exceção, visto que a refrigeração acelera bastante seu endurecimento devido à retrogradação do amido (cristalização da amilopectina).

### Fatores que é preciso controlar durante o armazenamento em refrigeração

Para que a refrigeração seja efetiva, é necessário, em primeiro lugar, que a matéria-prima seja de boa qualidade. Além disso, deve ser aplicada imediatamente após a colheita, o sacrifício ou o processamento dos alimentos. Não basta introduzir os alimentos em recintos mantidos em baixa temperatura, mas é fundamental que a redução da temperatura do alimento seja rápida. Só assim reduz-se a possibilidade de que o alimento se altere antes de atingir a temperatura adequada. Junto com a velocidade do resfriamento, é necessário controlar os seguintes fatores:

## Temperatura

Cada alimento tem uma temperatura de refrigeração ótima. Em geral, os tecidos animais, o leite e os ovos devem ser armazenados em temperaturas baixas ( $-1^{\circ}\text{C}$  a  $1^{\circ}\text{C}$ ). As frutas e as hortaliças têm o patamar de temperatura de armazenamento muito mais amplo, dependendo da espécie e da variedade (Tabela 10.2). A temperatura deve manter-se estável durante todo o armazenamento e estender-se ao transporte, comercialização e inclusive ao domicílio antes de seu uso fi-

nal. Em todo caso, a oscilação dessa variável não deve ultrapassar  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  o valor recomendado.

## Umidade relativa

Se, durante o armazenamento, a umidade relativa for muito elevada, a condensação de água nas superfícies frias dos alimentos pode favorecer o crescimento de microrganismos e o aparecimento de rachaduras em algumas frutas. Mas, se for baixa demais, o produto perde umidade, alterando seu aspecto

**Tabela 10.2** Condições recomendadas para o armazenamento em refrigeração de vários produtos

Produto	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Umidade relativa (%)	Vida útil	Calor de respiração ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$ )
Carne bovina	-2 a 1,1	88-92	1-6 semanas	
Carne de carneiro	-2 a 1,1	85-90	5-12 dias	
Carne de suíno	-2 a 1,1	85-90	3-12 dias	
Presuntos curados	15 a 18	50-60	0-3 semanas	
Aves	-2 a 0	85-90	1 semana	
Peixe fresco	0,5 a 4,4	90-95	5-20 dias	
Peixe defumado	4,4 a 10	50-60	6-8 meses	
Queijo	1,7	65-70		
Ovos (com casca)	-1,7 a 0,6	85-90	8-9 meses	
Cebolas	0	70-75	6-8 meses	1,00
Couve-flor	0	90-95	2-3 semanas	4,48
Aspargos	0	90-95	3-4 semanas	11,09
Tomates verdes	13 a 21	80-85	3-5 semanas	7,20
Tomates maduros	4,4 a 10	85-90	7-10 dias	4,31
Morangos	-0,6 a 0	85-90	7-10 dias	5,44
Maçãs	-1,1 a -0,6	85-90	1-6 meses	1,88
Maçãs acondicionadas com 2 a 3% de $\text{CO}_2$ e 2 a 3% de $\text{O}_2$	-1	95	6-7 meses	
Laranjas	-1,1 a 1,1	85-90	8-10 semanas	1,67
Abacaxi verde	10 a 16	85-90	3-4 semanas	
Abacaxi maduro	4,4 a 7,2	85-90	2-4 semanas	
Bananas	11,7 a 15,6	85-95	1-3 semanas	
Mel	> 10		1 ano	

e reduzindo seu peso, com as conseqüentes perdas econômicas. A exemplo da temperatura, cada produto tem uma umidade relativa ótima de armazenamento, que não deve oscilar mais do que 3 a 5%. Em geral, costuma manter-se entre 80 e 95%, mas há exceções, como o queijo e os presuntos curados, que requerem umidades relativas compreendidas entre 65 e 70% e 50 e 60%, respectivamente (Tabela 10.2). O acondicionamento dos produtos reduz as perdas de umidade, porém, ao mesmo tempo, dificulta o resfriamento, já que representa obstáculo adicional à transmissão de calor.

Do ponto de vista econômico, não é possível manter as condições ótimas de temperatura e umidade relativa para cada produto durante o transporte e o armazenamento temporário em refrigeração. Normalmente, chega-se a um consenso dispondo de dois ambientes com diferentes condições: um a 0°C e 90% de umidade relativa, para ovos, leite, tecidos animais e frutas e hortaliças não suscetíveis ao dano pelo frio, e outro a 10°C e 85 a 90% de umidade relativa, para todas as frutas e hortaliças que podem sofrer dano pelo frio.

### **Purificação e circulação do ar**

O ar deve circular de forma adequada para manter a temperatura e a composição uniformes na atmosfera do recinto, a fim de possibilitar o rápido resfriamento dos produtos recém-introduzidos, bem como facilitar a purificação do ar quando necessário. É preciso controlar o fluxo do ar, evitando que seja excessivo, de modo a favorecer a desidratação dos alimentos. Quando se armazenam diferentes tipos de alimentos no mesmo recinto, é preciso, em alguns casos, purificar o ar para eliminar compostos aromáticos resultantes de alguns alimentos que poderiam ser absorvidos por outros. Por exemplo, o leite e a manteiga podem incorporar o aroma do peixe, e as frutas e os ovos, o das cebolas.

### **Luz**

Como regra geral, o recinto de armazenamento deve ser mantido às escuras. Às vezes, empregam-se lâmpadas de luz ultravioleta para reduzir o crescimento superficial de mofo e bactérias. Contudo, sua utilização requer certa precaução, já que a luz ultravioleta também catalisa reações oxidantes que podem acelerar o surgimento de colorações e sabores anômalos.

### **Composição da atmosfera**

O efeito conservador da refrigeração pode ser potencializado combinando-se com o adequado controle da composição de gases da atmosfera de armazenamento (Capítulo 11).

## **Características dos alimentos refrigerados**

A refrigeração permite conservar o valor nutritivo do alimento sem grandes modificações, visto que se reduzem as reações químicas. Contudo, em algumas hortaliças, detectaram-se perdas de certas vitaminas mesmo durante curtos períodos. As características organolépticas também não se modificam muito; valeria mencionar apenas (além daquelas já assinaladas) certo endurecimento pela solidificação de gorduras e óleos.

Não se deve esquecer que a refrigeração não destrói os microrganismos presentes nos alimentos ou na matéria-prima. Portanto, os alimentos refrigerados devem ser processados ou consumidos em pouco tempo, quando se mantêm em temperaturas de refrigeração relativamente elevadas (p. ex., 8°C a 10°C), visto que, nessas condições, acelera-se o crescimento dos microrganismos presentes neles, assim como as reações químicas e enzimáticas. O contato da superfície fria dos alimentos com ar em temperatura mais elevada provoca a conseqüente condensação de água sobre eles, favorecendo-se os fenômenos mencionados anteriormente.

## **Outras aplicações da refrigeração**

Além de ser o único método de conservação para alguns alimentos frescos ou processados, na indústria alimentícia costuma-se utilizar a refrigeração como método de conservação temporária até a aplicação de outros tratamentos (pasteurização, esterilização, desidratação, etc.).

De interesse crescente é o emprego da refrigeração para a conservação de pratos prontos e de produtos cozidos a vácuo (*sous vide*) (Capítulo 12), cada vez mais empregados em restaurantes coletivos por sua maior qualidade. Esses produtos são refrigerados imediatamente após seu cozimento e armazenados entre 0°C e 3°C, conservando-se durante uns cinco dias. Quando são acondicionados a vácuo e pasteurizados, sua vida útil prolonga-se até duas ou três semanas.

Outras vezes, a refrigeração tem finalidades diferentes da conservação, por sua capacidade de controlar reações químicas e enzimáticas, bem como o crescimento e o metabolismo de alguns microrganismos desejáveis. É o caso da cristalização do açúcar durante sua purificação, da eliminação por precipitação das ceras presentes nos óleos comestíveis, do controle da maturação de produtos fermentados, como os embutidos, o queijo ou o vinho, e da facilitação de outras operações, como extrair o caroço das frutas, cortar a carne e fatiar o pão.

## CONGELAMENTO E ARMAZENAMENTO EM CONGELAMENTO

Atualmente, o congelamento é, sem dúvida, um dos melhores métodos disponíveis para a conservação dos alimentos a longo prazo (Tabela 10.3). Quando os alimentos congelados são processados, armazenados e manipulados de forma adequada, apresentam características organolépticas e nutritivas muito similares às que possuíam antes de seu congelamento. Apesar disso, esse método de conservação está longe de ser perfeito, porque é quase impossível evitar certas mudanças na qualidade dos alimentos durante sua aplicação. Para reduzir ao mínimo essas mudanças, é necessário conhecer detalhadamente seus fundamentos.

**Tabela 10.3** Vantagens e desvantagens do congelamento como método de conservação

Vantagens	Desvantagens
Não se acrescentam nem se eliminam componentes	Os microrganismos não são destruídos, embora seu número diminua
Não transmite nem altera o aroma natural	Os esporos são muito resistentes
Não reduz a digestibilidade	As toxinas não são destruídas
Não causa perdas significativas do valor nutritivo	Ocorre desidratação rápida e intensa quando não há acondicionamento adequado

## Teoria da cristalização

O aspecto mais destacado do congelamento é a mudança de estado, de líquido a sólido, que sofre uma parte da água presente nos alimentos. Isso permite a conservação durante longos períodos. Contudo, a formação de cristais de gelo é uma das principais causas de certas modificações indesejáveis dos alimentos durante seu congelamento.

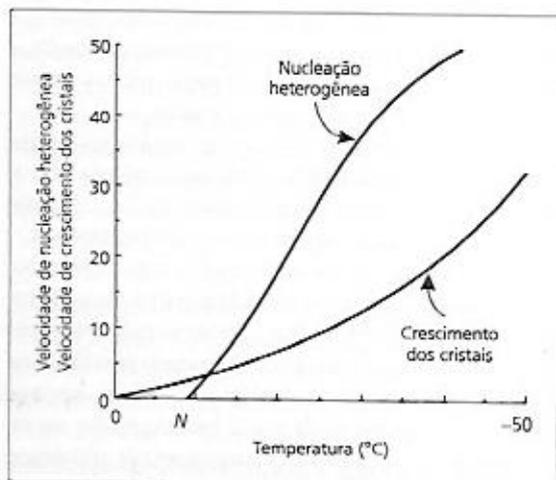
Na cristalização ou formação de fase sólida organizada sistematicamente a partir de uma solução, podem-se distinguir duas etapas: a nucleação e os crescimento dos cristais. Durante o congelamento, essas duas etapas são solapadas no tempo, mas é possível controlar a velocidade relativa de cada uma delas e, dessa forma, modificar as características do sistema final.

## Nucleação

Consiste na associação de moléculas de água para formar uma pequena partícula ordenada e estável. O ponto de início do congelamento de um alimento ( $N$ ) pode ser definido como a temperatura na qual um diminuto cristal de gelo coexiste em equilíbrio com a fase líquida. A temperatura de fusão do gelo puro é de  $0^{\circ}\text{C}$ . Ao contrário, não se formam cristais de gelo quando a temperatura da água não alcança essa temperatura. A nucleação é um fenômeno difícil, porque as moléculas de água em estado líquido não se associam facilmente entre si para formar um sólido. Para que isso ocorra, é necessário que a temperatura seja inferior ao ponto em que se inicia o congelamento. É provável que durante esse *super-resfriamento* formem-se agregados cristalinos de tamanho diminuto e de caráter instável, que não chegam a alcançar tamanho crítico.

Existem dois tipos de nucleação. A *nucleação homogênea* é a que ocorre em soluções puras e, portanto, é de pouco interesse nos alimentos. Na *nucleação heterogênea*, os núcleos formam-se sobre partículas estranhas suspensas, sólidos insolúveis, superfícies de películas ou paredes de embalagens; ela tem maior importância nos alimentos e estruturas vivas. Esses agentes facilitam a organização das moléculas de água para formar núcleos estáveis. O impacto mecânico e as variações locais de solutos também contribuem para a nucleação heterogênea.

A nucleação terá início quando a temperatura alcançar o valor crítico ( $N$ ) característico de cada amostra. Como se observa na Figura 10.2, quando diminui a temperatura, aumen-



**Figura 10.2** Influência do super-resfriamento inicial e da velocidade de resfriamento na nucleação e no crescimento dos cristais de gelo. Fonte: Fennema (1975b).

ta rapidamente a velocidade de formação de núcleos. Ou seja, quanto maior for a velocidade a que se elimina o calor do alimento, maior será o número de núcleos formados.

### Crescimento dos cristais

Nesta etapa, ocorre a adição organizada de moléculas de água aos núcleos formados, que, assim, aumentam de tamanho. O crescimento dos cristais de gelo depende da difusão e da orientação de moléculas de água na superfície do núcleo. O número de moléculas de água que se unem ao núcleo deve ser maior que o das que se afastam dele. Diferentemente da nucleação, o crescimento dos cristais pode ocorrer em temperaturas muito próximas ao ponto de fusão. De fato, as moléculas de água têm maior tendência a migrar e a associar-se com núcleos já existentes do que a formar novos núcleos. A velocidade de crescimento dos cristais também depende da velocidade de resfriamento, embora o efeito seja mais moderado que o observado para a nucleação (Figura 10.2). Em temperaturas muito baixas (em torno de  $-80^{\circ}\text{C}$ ), a velocidade de crescimento dos cristais de gelo chega a reduzir-se, devido à elevada viscosidade do meio nessas baixas temperaturas, limitando o movimento das moléculas de água aos cristais. A presença de diversos solutos e estruturas nos alimentos pode dificultar o crescimento dos cristais de gelo no mesmo sentido.

Quando se comparam as velocidades de nucleação e de crescimento dos cristais em função da velocidade de resfriamento, deduz-se que é possível regular o tamanho dos cristais de gelo, controlando a velocidade de transferência de calor (Figura 10.2). Quando esta é muito rápida, a velocidade de nucleação aumenta consideravelmente, provocando a formação de muitos núcleos; mas isso não ocorre com a velocidade de crescimento dos cristais; por isso, eles são pequenos. Contudo, em amostras que são congeladas lentamente (quando a temperatura do alimento mantém-se entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $N$ ), ocorre o contrário, formando-se poucos núcleos e sendo os cristais resultantes relativamente grandes.

Também parece haver diferenças quanto à forma dos cristais conforme a velocidade de resfriamento: quando é lenta, os cristais têm a forma alongada (como agulha), ao passo que, quando é rápida, eles têm formas mais arredondada.

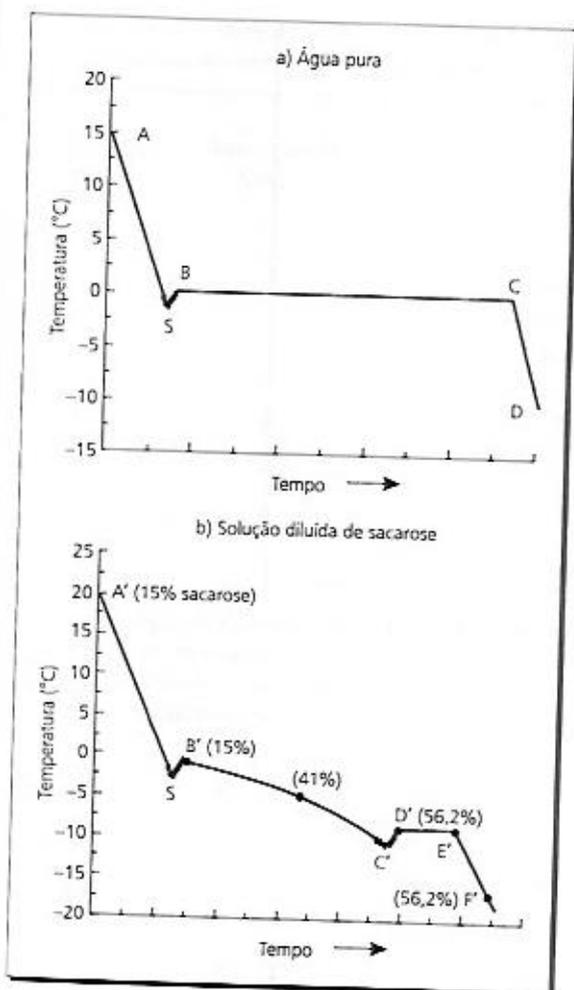
O número, o tamanho e a forma dos cristais podem variar inclusive de uma área a outra do alimento, especialmente nos produtos sólidos ou de grande viscosidade. Nas partes periféricas que estão em contato com o meio de resfriamento, no qual a temperatura diminui rapidamente, forma-se número maior de cristais de menor tamanho do que nas zonas mais profundas, nas quais a transferência de calor ocorre de forma mais lenta. Isso é importante porque o número, o tamanho e a forma dos cristais influem bastante na qualidade dos produtos congelados, como se verá mais adiante.

### Curvas de congelamento

Pode-se considerar que a diminuição da temperatura durante o congelamento divide-se em três etapas. A primeira consiste no resfriamento do produto até a temperatura em que se inicia seu congelamento (eliminação de calor sensível). Na segunda etapa, produz-se a cristalização da maior parte da água presente no alimento (subtração do calor latente correspondente à formação de cristais de gelo). Essa etapa é justamente a que requer mais energia pelo elevado calor latente de fusão da água ( $335 \text{ kJ kg}^{-1}$ , a  $0^{\circ}\text{C}$  e pressão atmosférica). Na terceira etapa, ocorre a posterior redução da temperatura do produto congelado até a temperatura final desejada (é preciso eliminar novamente calor sensível).

O registro da temperatura durante o congelamento lento de uma amostra de água permite obter uma curva como a que se apresenta na Figura 10.3a. A temperatura da água deve diminuir abaixo dos  $0^{\circ}\text{C}$  para que se inicie a nucleação (super-resfriamento, ponto S). No momento em que os núcleos adquirem o tamanho crítico e começam a formar-se os primeiros cristais de gelo, a velocidade de liberação do calor latente devido à cristalização é maior do que a velocidade em que se elimina esse calor da amostra, e a temperatura eleva-se a  $0^{\circ}\text{C}$  (temperatura de equilíbrio de congelamento da água pura; ponto B). A mistura de água e gelo mantém-se a essa temperatura, enquanto se produz a mudança de estado (segmento BC). Somente quando se completa a transformação da água líquida em gelo é que a temperatura diminui até aproximar-se da temperatura do meio de resfriamento (segmento CD). Vale destacar que, por ser o calor específico do gelo menor que o da água, a diminuição da temperatura do gelo é muito mais rápida agora do que na água, antes de seu congelamento.

A curva de congelamento da solução diluída do composto (sacarose, neste exemplo) é ligeiramente diferente, como se pode observar na Figura 10.3b. Em primeiro lugar, o super-resfriamento (diminuição da temperatura com relação ao ponto de fusão) não é tão acentuado como na água pura, visto que predominam os mecanismos de nucleação heterogênea. A temperatura aumenta ao liberar-se o calor latente de fusão durante a formação de gelo. Em segundo lugar, a temperatura em que começa o congelamento da solução (B') é inferior à da água pura, pela depressão do ponto de congelamento (lei da diminuição crioscópica de Raoult). Essa diminuição do ponto de congelamento depende da concentração de solutos em solução. A formação de cristais de gelo tem como consequência imediata o aumento da concentração do soluto na fração líquida restante e a resultante diminuição de seu ponto de congelamento. É por essa razão que o segmento B'C' tem ligeira pendente negativa. Durante essa etapa, forma-se a maior quantidade de



**Figura 10.3** Curvas de congelamento de: (a) água pura e (b) uma solução diluída de sacarose.

cristais de gelo na solução e, vale dizer, trata-se de cristais de gelo puro. Não é correto, portanto, falar da temperatura de congelamento de uma solução, mas sim da *temperatura de início do congelamento*, para indicar que se trata do ponto de fusão ou congelamento da solução antes que este se modifique pela crioconcentração.

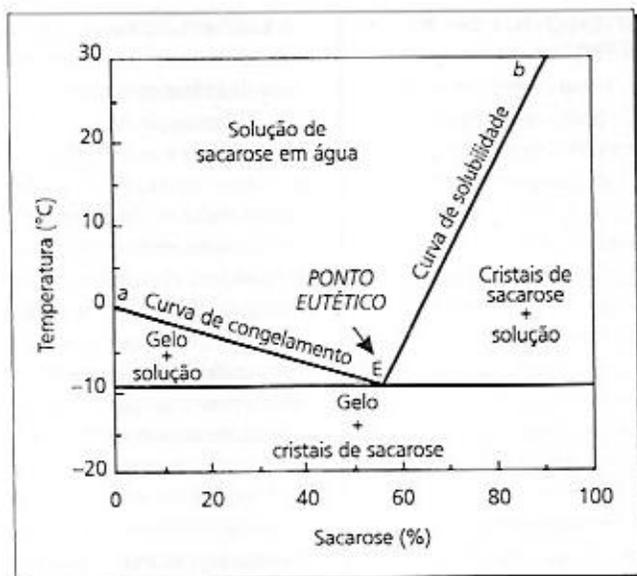
Quando a concentração do soluto atinge a saturação (*ponto eutético*), ele começa a cristalizar à mesma velocidade que a água, ao mesmo tempo em que libera o calor latente correspondente à mudança de estado. A partir desse ponto (D'), a água e a sacarose cristalizarão juntas na mistura eutética (segmento D'E'), sem que a concentração de sacarose na solução

se modifique. Uma vez finalizada a cristalização, em temperatura constante, continua caindo a temperatura do sólido congelado (segmento E'F').

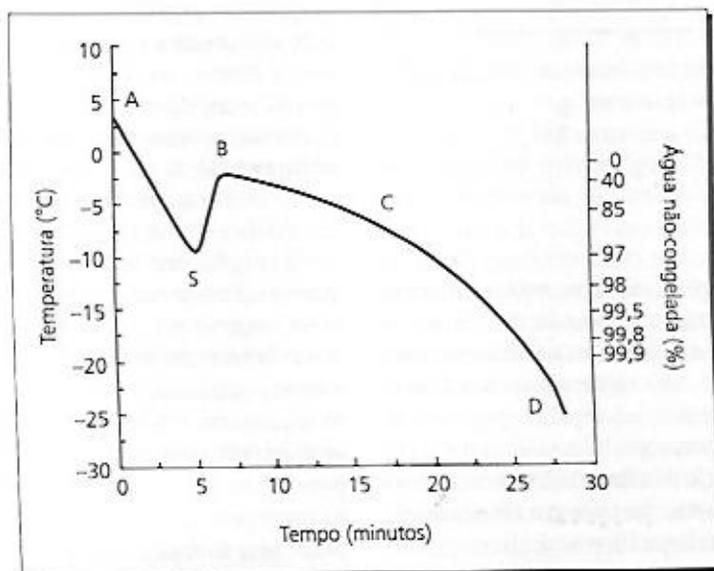
A diminuição do ponto de congelamento pela presença de um soluto e as condições em que se formam as misturas eutéticas, no caso de uma solução diluída de sacarose, são apresentadas no diagrama de fases representado na Figura 10.4. A linha aE é a curva de congelamento das soluções de sacarose em água, isto é, os pontos em que a solução está em equilíbrio com cristais de gelo, e a linha bE é a curva de solubilidade da sacarose ou os pontos em que a solução está em equilíbrio com cristais de sacarose. Essas duas linhas encontram-se no ponto E (ponto eutético), onde estão em equilíbrio sacarose em solução, cristais de gelo e cristais de sacarose. O ponto eutético é um ponto invariável e característico de cada composto, sendo, neste exemplo, uma concentração de sacarose de 56,2% a  $-9,5^{\circ}\text{C}$ , condições em que começarão a se formar simultaneamente cristais de gelo e de sacarose. A depressão do ponto de congelamento da água por diversos compostos também é útil para a seleção de misturas refrigerantes. Por exemplo, para o cloreto de sódio, a mistura eutética a  $-21^{\circ}\text{C}$  contém 23% de NaCl. Esse gelo eutético terá o ponto de fusão de  $-21^{\circ}\text{C}$  e melhores propriedades refrigerantes que o gelo formado a partir de água pura, sendo justamente por essa razão empregado de forma comercial.

Nos alimentos com grande quantidade de compostos em solução, as curvas de congelamento são muito mais complexas. O super-resfriamento não costuma ultrapassar  $10^{\circ}\text{C}$ , embora muitas vezes não seja visível. A temperatura de início do congelamento dependerá da composição do alimento (Tabela 10.4). Durante o processo, não se formará apenas uma mistura eutética, mas várias, e de tamanha complexidade que, em geral, é difícil perceber os pontos de inflexão das diferentes misturas eutéticas (final do segmento BC e segmento CD na Figura 10.5). As curvas de congelamento de diversos alimentos de origem animal e vegetal são similares e dependem da velocidade de congelamento (Figura 10.6).

O congelamento do alimento é considerado completo quando sua temperatura atinge a da mistura eutética mais baixa (*temperatura de fim do congelamento*). Contudo, raramente se consegue isso durante o congelamento dos alimentos, e nem é seu objetivo, visto que exigiria a diminuição da temperatura a valores muito baixos (p. ex., no peixe, seria de  $-55^{\circ}\text{C}$ ), implicando custos muito elevados. É importante ressaltar que, em temperaturas de congelamento habituais na indústria alimentícia, há sempre uma proporção de água do alimento que permanece sem congelar (Figura 10.5). A porcentagem de água não-congelada depende da composição do alimento e da temperatura de congelamento (Figura 10.7).



**Figura 10.4** Diagrama das fases de uma mistura binária (sacarose-água).



**Figura 10.5** Curva de congelamento de um bife, indicando a porcentagem de água não-congelada. S, super-resfriamento. Fonte: Adaptada de Potter (1986).

**Tabela 10.4** Temperatura em que se inicia o congelamento em diversos alimentos

Tipo de alimento	Quantidade de água (%)	Temperatura de início do congelamento (°C)
Hortaliças	78-92	-0,8 a -2,8
Frutas	87-95	-0,9 a -2,7
Carne	55-70	-1,7 a -2,2
Peixe	65-81	-0,6 a -2,0
Leite	87	-0,5
Ovo	74	-0,5

Fonte: Fellows (1994).

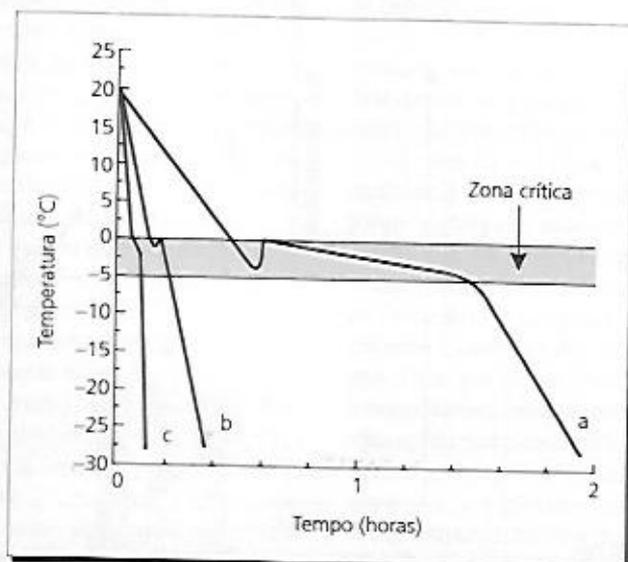
### Modificações que se produzem nos alimentos durante seu congelamento. Efeito sobre as reações químicas e enzimáticas

#### Dano pelos cristais de gelo

Embora o congelamento seja um dos métodos mais suaves de conservação, a formação de cristais de gelo sempre

afeta em certo grau as características dos alimentos congelados. De fato, essa é a principal causa da diminuição da qualidade dos produtos congelados. A magnitude desse dano depende, em grande parte, da velocidade de congelamento e das características do produto.

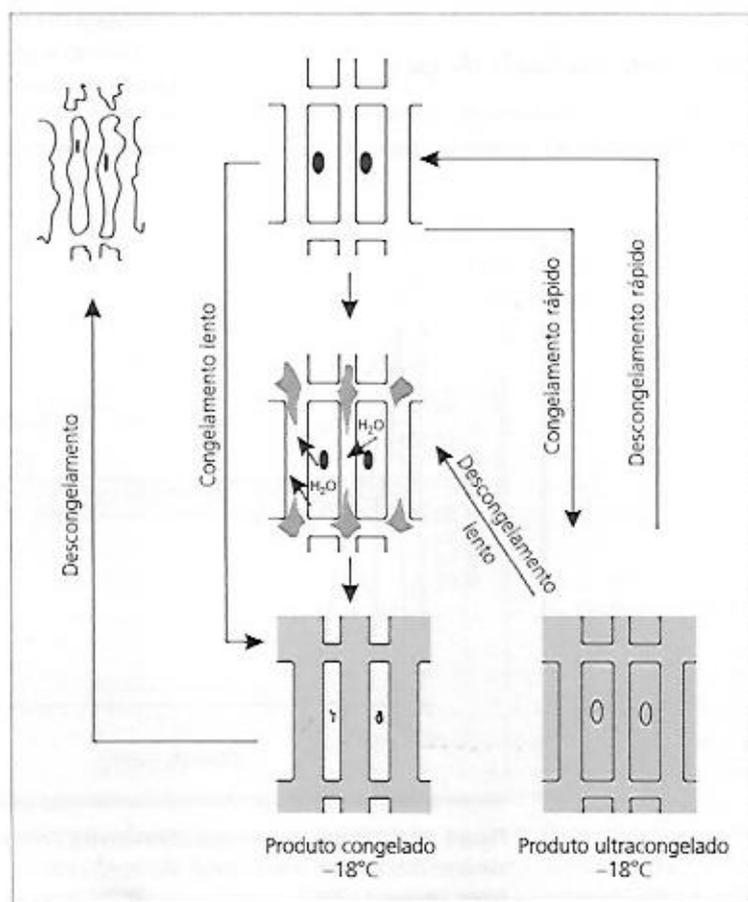
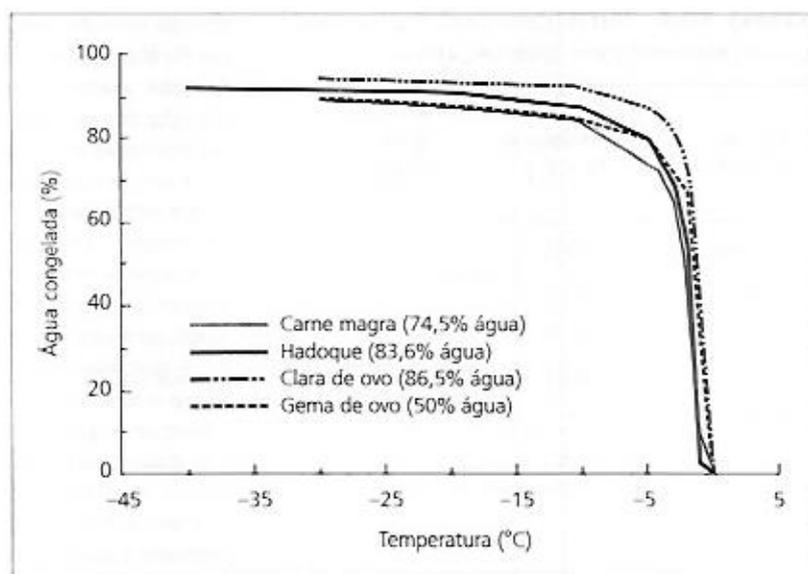
Como mostra a Figura 10.8, os alimentos derivados de tecidos (carne, peixe, fruta, etc.) e que possuem estruturas com paredes e membranas celulares são os mais vulneráveis à formação de cristais de gelo. As mudanças dependem da localização destes, que é determinada pela velocidade de congelamento e pela permeabilidade do tecido. Nos tecidos vegetais, quando a temperatura diminui lentamente, os cristais de gelo começam a se formar no exterior das células, porque o ponto de congelamento do fluido extracelular é maior que o do fluido intracelular (que tem mais solutos em solução). Quando o tamanho desses cristais extracelulares aumenta, os solutos dissolvidos no fluido extracelular concentram-se e promovem a saída da água intracelular por osmose. Os cristais extracelulares continuam crescendo, causando lesões nas membranas e provocando intensa desidratação das células. O aumento da concentração intracelular de solutos, consequência da desidratação celular, reduz ainda mais o ponto de congelamento e, portanto, a probabilidade de que se inicie a cristalização no interior das células. A desidratação chega a ser irreversível quando ultrapassa determinado nível, e, durante o descongelamento, as células não recuperam o nível de hidratação original, mas, ao contrário, parte de seu conteúdo, que agora se encontra no exterior da célula, é perdido



**Figura 10.6** Evolução da temperatura durante o congelamento de alimento com resfriamento lento (a), rápido (b) e muito rápido (c).

Fonte: Fennema (1975).

**Figura 10.7** Variação da porcentagem de água congelada em diversos alimentos em função da temperatura. Fonte: Fennema (1975).



**Figura 10.8** Formação e localização dos cristais de gelo nos tecidos durante o congelamento rápido e lento e as modificações que se produzem durante o descongelamento.

(perdas por gotejamento). O volume das células diminui consideravelmente, ao mesmo tempo em que se produz sua separação, modificando gravemente a textura e a turgidez do produto. A estrutura dos tecidos animais geralmente se altera menos que a dos vegetais porque as fibras são mais flexíveis e, embora se separem, não chegam a se romper.

Em contrapartida, quando a velocidade de congelamento é rápida, os cristais de gelo formam-se praticamente ao mesmo tempo no interior e no exterior das células (Figura 10.8). O deslocamento de água, quando ocorre, é mínimo. Além disso, como se descreveu no item "Teoria da cristalização", os cristais são pequenos e muito numerosos, e, por isso, a estrutura dos tecidos quase não se modifica. Contudo, vale lembrar que, ainda que os cristais formados sejam pequenos, a cristalização intracelular sempre provoca certo grau de destruição da organização celular. Isso é mais provável em tecidos que têm pouca permeabilidade, nos quais a água permanece no interior das células e super-resfria o suficiente para que se formem cristais de gelo. Se a permeabilidade é alta, as células experimentam certo grau de desidratação, independentemente da velocidade de resfriamento.

Nos alimentos que têm uma certa estrutura ou organização (p. ex., emulsões, géis ou espumas), a formação de cristais de tamanho grande durante o congelamento lento também causa modificações no mesmo sentido. Assim, por exemplo, a ruptura das emulsões por esses cristais de gelo na manteiga tem como consequência a formação de bolsas de gordura, e a da espuma, nos sorvetes, diminuição do volume.

Para evitar os problemas decorrentes da formação de cristais de gelo e a desidratação celular durante o congelamento dos alimentos, costumam-se empregar *crioprotetores*, compostos com diferentes constituições químicas que têm em comum grande afinidade pela água (glicerol, sorbitol, monossacarídeos, sais, proteínas, etc.). Esses compostos são capazes de imobilizar a água e de impedir sua cristalização. Quando os crioprotetores passam ao interior da célula, evitam ainda a desidratação celular. Mostrou-se que esses agentes crioprotetores são úteis quando a velocidade de congelamento é lenta, mas que seu emprego pode ser prejudicial durante o congelamento rápido, porque servem como núcleos para a cristalização intracelular.

Nesse âmbito, vale mencionar uma tecnologia que vem despertando enorme interesse na indústria alimentícia, o *super-resfriamento* (*superchill system*), cujo fundamento é a manutenção dos alimentos no nível de temperatura entre 0°C e o ponto em que começam a se formar os cristais de gelo (p. ex., -1,7°C na carne bovina e -2°C no peixe). Essas temperaturas são suficientemente baixas para impedir ou retardar bastante o crescimento dos microrganismos, assim como as reações químicas e enzimáticas, mas não causam dano celular devido à ausência de cristais de gelo. Ou seja, a vida útil dos alimentos assim conservados é maior do que nas condi-

ções habituais de refrigeração, mas o custo do processo e a modificação provocada nos produtos são menores do que quando se aplica o congelamento.

Além do dano direto causado pelos cristais de gelo, durante o congelamento ocorrem vários fenômenos associados à formação desses cristais que também repercutem na qualidade dos alimentos congelados: o aumento da concentração de solutos em solução e as variações no volume dos alimentos congelados.

### **Aumento da concentração de solutos em solução**

A formação de cristais de gelo puro como consequência do resfriamento imobiliza certa quantidade de água do alimento. Ao mesmo tempo, a concentração dos diferentes solutos presentes na fração de água não-congelada aumenta consideravelmente. Uma das consequências imediatas é a aceleração das reações químicas nessa fração de água não-congelada, especialmente no intervalo entre -5°C e -15°C. Nesse nível de temperatura, não se cumpre inteiramente a equação de Arrhenius, ou seja, a velocidade das reações não diminui tanto quanto se poderia esperar por efeito das baixas temperaturas. A concentração de solutos produz o efeito contrário: a velocidade das reações também aumenta de forma proporcional, pela lei de ação de massas. Isto é, o congelamento pode ter dois efeitos opostos sobre a velocidade das reações; a diminuição da temperatura sempre causa a redução da velocidade das reações e, em alguns casos, a concentração de solutos pode acelerá-las (como ocorre nas reações de oxidação, hidrólise ou desnaturação protéica). É importante assinalar que esse fenômeno é particularmente grave quando a velocidade do congelamento é lenta, pois o alimento se mantém nesse nível de temperatura problemático (*zona crítica*) durante tempo relativamente longo (Figura 10.6).

O efeito da redução da temperatura sobre as reações enzimáticas é menos acentuado do que nas reações químicas, porque a energia de ativação é muito menor. Além disso, é preciso levar em conta que, diferentemente de alguns tratamentos térmicos, o congelamento não inativa as enzimas de forma irreversível. O efeito do congelamento nas reações enzimáticas é variável e depende das características das enzimas. Estas podem ser inativadas ou ativadas, parcial e transitoriamente, como consequência da alteração do meio onde se desenvolve sua atividade (menor quantidade de água disponível, desvio do pH, aumento da concentração de solutos, ativadores e inibidores, etc.) e do seu estado (alterações de sua estrutura). Embora não se possam indicar pautas gerais sobre o comportamento das enzimas nos alimentos congelados, vale destacar a possibilidade da ocorrência de reações enzimáticas em temperaturas bastante reduzidas, nas quais já não ocorrem mudanças químicas. Em vegetais, as catala-

ses, as peroxidases e as proteases conservam atividade até  $-15^{\circ}\text{C}$  ou  $-17^{\circ}\text{C}$ , as lipases, até  $-25^{\circ}\text{C}$  ou  $-30^{\circ}\text{C}$ , e a invertase, até mesmo a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Além disso, se as membranas das organelas celulares (como as mitocôndrias ou os lisossomos) são danificadas durante o congelamento, a liberação das enzimas contidas nelas e o contato com seus substratos, dos quais antes estavam separadas fisicamente, podem favorecer o início de algumas reações enzimáticas (p. ex., enzimas hidrolíticas lisossomais ou polifenoloxidasas em vegetais).

Outra consequência do aumento da concentração dos diversos solutos é a modificação das características da fração não-congelada: pH, força iônica, viscosidade, propriedades coligativas, pressão osmótica, potencial redox, etc. O efeito dessas mudanças dependerá, em grande parte, de sua magnitude e da influência específica que tenham sobre os diferentes componentes dos alimentos. A título de exemplo, podem-se mencionar a coagulação das proteínas quando diminui o pH do meio ou sua precipitação quando se eleva a força iônica, o aumento da viscosidade por concentração de colóides, a precipitação de sais e açúcares e a desestabilização das emulsões. Esses efeitos também são limitados quando o congelamento é rápido. As modificações das propriedades funcionais de alguns componentes dos alimentos podem ser limitadas mediante o emprego de crioprotetores, embora seu mecanismo de ação não esteja completamente esclarecido. Por exemplo, durante a elaboração do surimi, a adição de sorbitol ou de sacarose e polifosfatos contribui para a estabilização das proteínas miofibrilares, impedindo sua desidratação e, portanto, sua desnaturação.

### Variações do volume

A transformação da água líquida em gelo supõe aumento de 9% de seu volume, embora o gelo se contraia ligeiramente se continuar resfriando. Conseqüentemente, todos os alimentos se expandem ao congelar, mas não tanto quanto o gelo puro. O aumento de volume dependerá principalmente de seu conteúdo de água e, no caso de cristais de gelo puro, corresponderá a 9% da fração de água que se congela. Ao contrário, os lipídeos se contraem durante o congelamento.

Essas variações de volume produzem tensões internas nos alimentos, que provocam danos nas estruturas celulares e inclusive dilaceramentos, especialmente se as mudanças de volume não forem homogêneas.

O dano mecânico decorrente da mudança do volume afeta em maior medida as frutas e hortaliças, visto que esses produtos apresentam paredes celulares rígidas; além disso, as células não estão alinhadas. Quando a velocidade de congelamento é rápida, o dano é maior. É por essa razão que se costumam observar nos alimentos vegetais congelados rupturas celulares, separação de células e textura anômala. As variações no volume são menores quando existem

vacúolos de ar, que podem se comprimir e inclusive expulsar o ar durante o congelamento, absorvendo o aumento de volume do gelo formado. No músculo, a textura é menos afetada porque as fibras são longas, estreitas, mais elásticas e estão dispostas paralelamente, sendo mais provável que se separem sem se romper.

### Efeito do congelamento nos microrganismos

O congelamento e o armazenamento em congelamento a  $-18^{\circ}\text{C}$  não destroem totalmente os microrganismos presentes nos alimentos, embora estes sofram algum dano pelo choque térmico, pelo crescimento de cristais de gelo intracelulares e pelo aumento de concentração dos solutos na fração não-congelada. O efeito dependerá da rapidez com que se realiza o congelamento, do meio onde se encontram as bactérias e da fase de crescimento (na fase estacionária, a sobrevivência é maior). A velocidade de congelamento tem as mesmas conseqüências nas bactérias que aquelas indicadas anteriormente para os tecidos quanto ao dano pelos cristais de gelo e à desidratação.

Nem todos os microrganismos têm a mesma sensibilidade ao congelamento, e a tolerância depende da atividade de seus sistemas enzimáticos e da composição lipídica de sua membrana (fluidez) a baixas temperaturas. Os esporos de bactérias e mofos são muito resistentes e, entre as células vegetativas, as bactérias Gram positivas, especialmente os cocos Gram positivos, são mais resistentes que as Gram negativas. Durante o armazenamento em congelamento, as bactérias Gram negativas costumam perder a viabilidade progressivamente, embora algumas delas (p. ex., *Salmonella* em aves) e a maioria das Gram positivas quase não sejam afetadas. Em geral, a maior taxa de destruição bacteriana é observada imediatamente após o congelamento; depois reduz-se bastante e chega a estabilizar-se durante longos períodos. Por isso, embora o número de sobreviventes diminua, o congelamento também é um método efetivo para manter a viabilidade das bactérias. Quanto menor for a temperatura de armazenamento, maior será a sobrevivência das bactérias. As toxinas não são afetadas pelo congelamento se foram produzidas anteriormente no alimento.

Os alimentos congelados não são bom substrato para o crescimento microbiano, pelas baixas temperaturas, por sua reduzida  $a_w$  (Tabela 10.5) e pela modificação das características da fração não-congelada. A maioria das bactérias não se prolifera em temperaturas inferiores a  $-8^{\circ}\text{C}$ , as leveduras, em  $-10^{\circ}\text{C}$  e os mofos, em  $-12^{\circ}\text{C}$  (em conformidade com sua resistência a  $a_w$  reduzidas). Alguns autores consideram que é necessária a temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$  para a interrupção total

**Tabela 10.5** Pressão de vapor da água líquida ( $p_o$ ) e do gelo ou de alimentos que contenham gelo ( $p_v$ ) e  $a_w$  ou pressão de vapor relativa em diversas temperaturas

Temperatura (°C)	$P_o$ água líquida ( $P_a$ )	$P_v$ gelo ( $P_a$ )	$a_w$ ( $p_v/p_o$ )
0	611	611	1,00
-5	421	402	0,95
-10	287	260	0,91
-15	191	165	0,86
-20	125	103	0,82
-25	80,7	63	0,78
-30	50,9	38	0,75
-40	18,9	13	0,68
-50	6,4	3,9	0,62

da proliferação de microrganismos (Figura 10.1). Convém assinalar que, embora em valores muito extremos de temperatura o crescimento dos microrganismos fique muito limitado, sua atividade metabólica pode ser significativa. Por exemplo, detectou-se atividade lipásica em algumas cepas de *Pseudomonas fragi* mesmo depois de 21 dias a  $-29^\circ\text{C}$ .

Os parasitas responsáveis pela infestação da carne (protozoários, cestódeos, nematódeos) são muito mais sensíveis aos efeitos letais do congelamento do que os microrganismos. A maioria é destruída a  $-5^\circ\text{C}$  ou  $-10^\circ\text{C}$  após 10 dias, na ausência de compostos protetores no alimento. As larvas de *Trichinella spiralis* morrem se a temperatura for mantida a  $-15^\circ\text{C}$  durante pelo menos 30 dias. Esse período se reduz sensivelmente se a temperatura de armazenamento for menor (p. ex.,  $-25^\circ\text{C}$  durante 20 dias ou  $-30^\circ\text{C}$  durante 12 dias).

A possibilidade de manter a viabilidade das bactérias mediante controle adequado do congelamento justifica a utilização deste como método de conservação dos cultivos bacterianos para a elaboração de produtos fermentados. Para obter a mínima destruição das bactérias, interessa que a cristalização seja intracelular e que as bactérias se desidratem parcialmente, impedindo-se a nucleação intracelular, mas não o suficiente para que se reduza sua viabilidade. Nos meios, costumam incluir-se ainda agentes crioprotetores (glicerol, clara de ovo, leite, etc.).

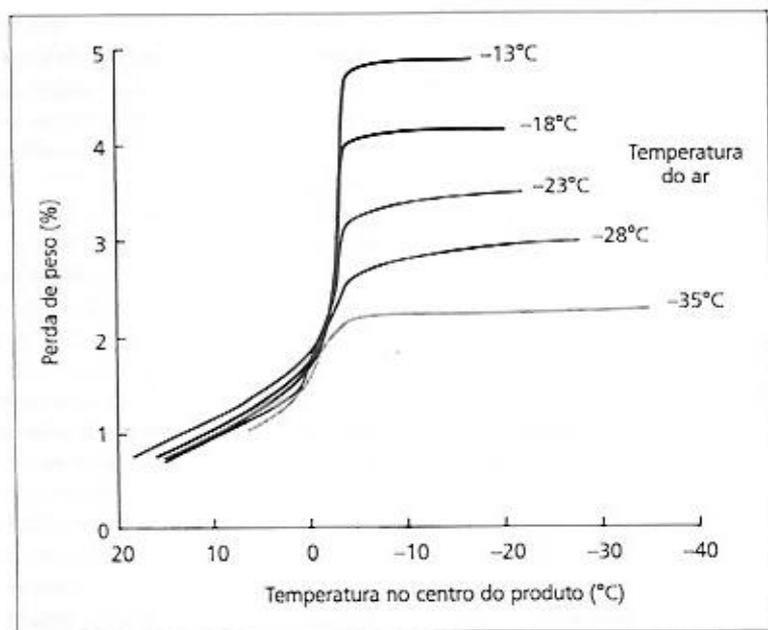
## Modificação dos alimentos durante o armazenamento em congelamento

Embora as baixas temperaturas reduzam bastante a velocidade das reações químicas e enzimáticas, é preciso levar em conta que, nos alimentos congelados a  $-18^\circ\text{C}$ , nem toda a água está congelada (ainda que a  $a_w$  seja baixa), as enzimas não se inativaram completamente, e os solutos presentes nessa fase aquosa não-congelada estão muito concentrados, o que, por sua vez, pode modificar as características do meio (pH, força iônica, potencial redox, etc.). Como consequência de tudo isso, algumas reações químicas e enzimáticas podem avançar, mesmo que de forma muito lenta, durante o armazenamento em congelamento. Além disso, os cristais de gelo, depois de formados, não são estáveis e podem experimentar certas mudanças. Essas mudanças físicas (recristalização e sublimação) e químicas, que veremos a seguir mais detalhadamente, são a principal causa da perda de qualidade dos alimentos durante seu armazenamento em congelamento.

### Recristalização

A recristalização é um fenômeno muito freqüente que consiste em mudanças metamórficas dos cristais de gelo, as quais afetam seu número, tamanho, forma, orientação ou aperfeiçoamento. Trata-se, em geral, de mudanças indesejáveis pela repercussão que têm na qualidade dos alimentos, sendo, porém, em muitos casos, inevitáveis. Os principais tipos de recristalização, representados na Figura 10.9, que podem produzir-se nos alimentos são:

1. *Recristalização isomáscica.* Os cristais de forma irregular e com relação superfície/volume elevada tendem a assumir uma estrutura mais compacta, com menor relação superfície/volume, que é mais estável.
2. *Recristalização migratória ou crescimento dos cristais.* É a de maior importância nos alimentos congelados. Deve-se à tendência dos cristais de tamanho grande a crescer às custas dos de menor tamanho por diferenças na energia superficial (os cristais pequenos mantêm unidas as moléculas superficiais com menor intensidade que os grandes). Essa modificação se intensifica com as flutuações da temperatura de armazenamento. Quando esta aumenta, os cristais de gelo fundem-se parcialmente, sendo mais afetados os de menor tamanho por terem pontos de fusão mais baixos. Mas se a temperatura volta a diminuir, pela força de atração entre massas, as moléculas de água tendem a unir-se aos cristais de maior tamanho, em vez de formar novos núcleos de cristalização. O resultado claro é a diminuição do número de cristais (desaparecimento dos de menor tamanho) e o aumento de seu tamanho médio.



**Figura 10.10** Perdas de peso acumuladas durante o congelamento com ar em diferentes temperaturas. Fonte: Herber, Löndahl, Persson e Rynnel (1991).

Entre os vários recursos que podem ser empregados para evitar essa desidratação, vale citar:

1. O acondicionamento a vácuo em materiais impermeáveis ao vapor d'água. A aplicação de vácuo é importante para evitar que se produzam condensações no interior da embalagem.
2. A manutenção de umidade relativa adequada da atmosfera de armazenamento, que normalmente tende a diminuir pela condensação de umidade nos evaporadores.
3. A evitação de velocidades excessivamente grandes do ar.
4. A formação de camada fina de gelo sobre o alimento.

### Modificações químicas

Trata-se essencialmente das mesmas alterações produzidas durante o processo de congelamento. A auto-oxidação dos lipídeos, responsável pelo aparecimento de sabores e aromas próprios da rancificação, é uma das reações químicas de maior importância nos produtos congelados, porque, ainda que lentamente, ocorre mesmo a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Afeta de forma muito acentuada os alimentos que possuem elevado conteúdo de gorduras insaturadas (como peixes gordos e carne de suíno), reduzindo sua vida útil. Os lipídeos também podem ser hi-

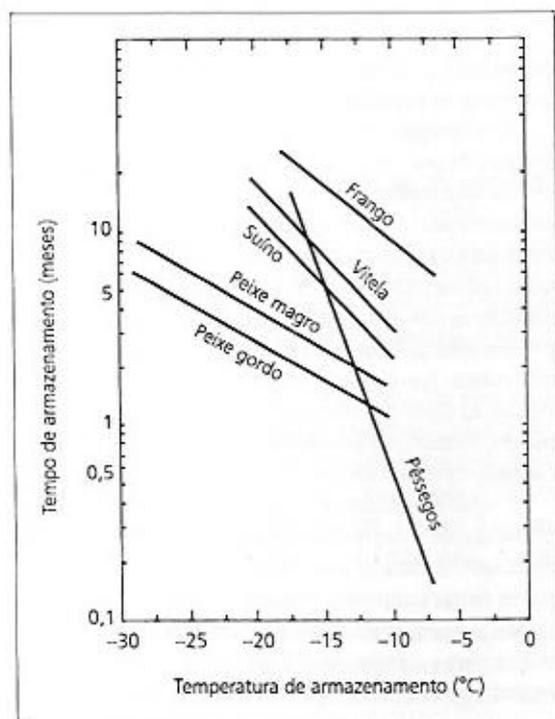
drolisados e o aumento de ácidos graxos livres favorece a desnaturação das proteínas (aves e peixe).

As alterações na cor e as perdas de vitaminas podem decorrer de reações de natureza química ou enzimática que afetam carotenóides, antocianinas e clorofilas. Também se produzem perdas de compostos aromáticos e de gases, que têm menos solubilidade a baixas temperaturas. Os carboidratos são os componentes menos afetados pelo congelamento, devendo-se assinalar apenas a retrogradação do amido. Dependendo do produto, a modificação da textura pode ter outras causas. Por exemplo, nos sorvetes, a cristalização da lactose; na carne e no peixe, a agregação das proteínas musculares; no leite, a geleificação protéica; e nos géis de hidrolóides, a desestabilização.

A atividade residual das enzimas pode causar várias modificações, além da perda de vitamina C e da degradação de pigmentos, já mencionadas. Nas frutas, as polifenoloxidasas podem causar escurecimento enzimático. As modificações dos lipídeos insaturados pelas lipooxigenases levam ao aparecimento de odores e sabores anômalos. Para evitar essas atividades enzimáticas, costuma-se aplicar tratamento térmico de branqueamento ou químico às frutas e às hortaliças antes do congelamento. Na carne e no peixe armazenados durante períodos prolongados em congelamento, a atividade das proteases e das lipases pode modificar tanto a textura como o sabor e o aroma.

É importante insistir no fato de que todas essas mudanças físicas e químicas, e não as microbiológicas, são as responsáveis pela impossibilidade de armazenar os alimentos em congelamento indefinidamente. O tempo em que um alimento pode se manter congelado em boas condições depende do tipo de produto (i. e., de sua composição química e estrutura), de sua qualidade inicial, do processamento anterior, do método de congelamento, do acondicionamento e das condições mantidas durante seu armazenamento. O período de tempo durante o qual o produto conserva a qualidade que possuía antes de seu congelamento é expresso como o valor *HQL* (*High Quality Life*). Esse parâmetro é definido como o tempo durante o qual o produto pode se manter congelado até que 70 a 80% dos membros do painel de degustação consigam detectar as primeiras perdas de qualidade. A relação entre o valor *HQL* e a temperatura de armazenamento é similar ao tempo de redução decimal nos tratamentos térmicos (Figura 10.11). O valor *HQL* é de grande utilidade, seja na pesquisa ou no desenvolvimento de produtos, para comparar a velocidade de deterioração de diferentes produtos ou formulações.

Outro parâmetro de interesse com relação à qualidade dos alimentos congelados é a *vida útil* ou *aceitabilidade*, defi-



**Figura 10.11** Perda de qualidade organoléptica dos alimentos congelados em função da temperatura e do tempo de armazenamento. Fonte: Fennema (1975).

nida como o período durante o qual o produto congelado mantém a qualidade aceitável para seu consumo ou venda (Tabela 10.6). A vida útil do alimento congelado, de maior interesse prático para o industrial no momento de avaliar a cadeia de distribuição, em geral, é seis vezes superior ao seu valor *HQL*.

Esses parâmetros dependem, em grande parte, da temperatura e do tempo de armazenamento, sendo as flutuações da temperatura um dos fatores mais adversos para a qualidade dos produtos congelados. Tais parâmetros podem ser calculados pelo método de *tolerância de tempo/temperatura* (TTT), que leva em conta a cinética da reação responsável pela limitação da vida útil de cada produto congelado e sua dependência da temperatura. Também é importante manter a umidade relativa adequada durante o armazenamento em congelamento. Contudo, quando se empregam temperaturas mais baixas, sua repercussão na qualidade dos alimentos congelados é menor que nos refrigerados, sobretudo se o controle da temperatura e o acondicionamento dos produtos forem adequados. Além disso, é reconhecida a importância que têm

**Tabela 10.6** Período de armazenamento (meses) em congelamento a diferentes temperaturas, durante o qual diversos produtos mantêm sua qualidade

Produto	Temperatura (°C)		
	-18	-12	-7
Carne bovina (crua)	13-14	5	< 2
Carne suína (crua)	10	< 4	< 1,5
Frango cru	27	15,5	< 8
Frango frito	<3	< 1	< 0,6
Peixe magro (cru)	3	< 2,25	< 1,5
Peixe gordo (cru)	2	1,5	0,8
Suco de laranja	27	10	4
Pêssegos	12	< 2	0,2
Morangos	12	2,4	0,3
Couve-flor	12	2,4	0,3
Feijões verdes	11-12	3	1
Ervilhas verdes	11-12	3	1
Espinafre	6-7	< 3	0,75

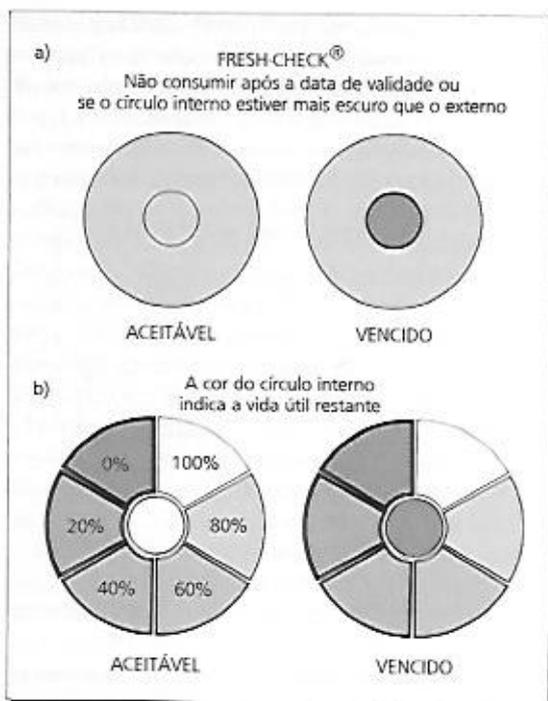
Fonte: Potter (1986).

na qualidade dos produtos congelados a qualidade intrínseca da matéria-prima, a ótima realização dos processos tecnológicos próprios do congelamento, assim como de outros auxiliares (p. ex., o branqueamento), e o acondicionamento adequado (fatores PPP; *product, processing, packaging* = produto, processamento, acondicionamento). A observância desses fatores pode ser mais eficaz para obter a qualidade adequada dos produtos congelados do que a redução da temperatura de armazenamento.

Devido à repercussão das flutuações de temperatura durante o armazenamento na qualidade dos produtos congelados, foram desenvolvidos vários indicadores para mostrar de forma simples a história térmica do produto após seu congelamento e determinar a vida útil restante. A maioria desses indicadores consiste de etiquetas auto-adesivas que se aplicam nas embalagens do produto e que podem ser averiguadas em qualquer ponto da cadeia de distribuição. Em geral, baseiam-se em reações químicas ou enzimáticas ou na simples difusão de um composto as quais provocam modificações no indicador. Essas modificações serão irreversíveis e dependerão da temperatura, da mesma forma que a maioria das reações físico-químicas. Os indicadores mais simples mostram mudança de cor quando se ultrapassa determinada temperatura, mas não indicam o tempo em que o produto permaneceu nessa temperatura. Outros indicadores mais avançados estimam a perda de vida útil do alimento com velocidade de mudança similar à deterioração do mesmo. Na Figura 10.12, apresentam-se dois indicadores de tempo-temperatura desse tipo. O indicador *Fresh-Check*<sup>®</sup> baseia-se na polimerização no círculo interno de uma fina camada de um monômero. A polimerização, dependendo do tempo e da temperatura, provoca o escurecimento gradual. No ponto final da transformação, indicando a expiração da vida útil do produto, a cor do centro torna-se tão escura ou mais que o anel externo de referência. O fundamento do indicador da Figura 10.12b também é a mudança de cor em um indicador de pH no interior do círculo, como consequência da reação enzimática que se compara com a escala do anel externo.

### Importância do estado vítreo na estabilidade dos alimentos congelados

Pensava-se, tradicionalmente, que a estabilidade dos alimentos a longo prazo dependia quase que exclusivamente de sua  $a_w$ . A  $a_w$  é um conceito termodinâmico que foi desenvolvido para soluções ideais em condições de equilíbrio (Capítulo 2). Contudo, os alimentos têm composição muito heterogênea e, em alguns casos, elevada concentração de solutos. Nessas condições, os alimentos não podem ser considerados como sistemas de equilíbrio termodinâmico e, por-



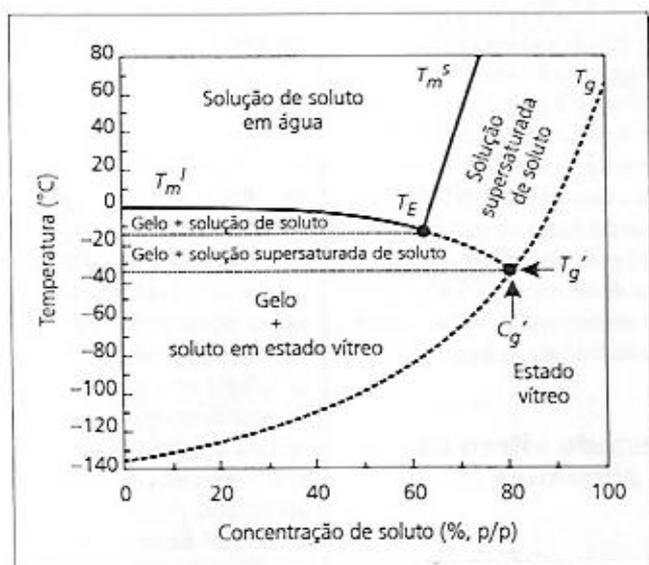
**Figura 10.12** Indicadores de tempo-temperatura para produtos congelados: a) *Fresh-Check*<sup>®</sup> e b) indicador baseado na mudança de cor do círculo interno (as porcentagens mostram a equivalência da cor com a vida útil restante).

tanto, a aplicação do conceito de  $a_w$  requer certas precauções. É o caso dos alimentos congelados, nos quais, ao se formarem os cristais de gelo e eliminar-se progressivamente a água da solução, os biopolímeros (proteínas e polissacarídeos) e os carboidratos de baixo peso molecular chegam a formar estruturas amorfas. Sugeriu-se que, nessa situação, a estabilidade é regida por propriedades dinâmicas (mobilidade, difusão, etc.), e não termodinâmicas. Esses conceitos da *dinâmica do estado vítreo*, que serão examinados a seguir, também são úteis em outros processos tecnológicos nos quais a água é eliminada em curto período (assado, concentração, desidratação, extrusão, etc.). Enquanto a  $a_w$  relaciona a estabilidade dos alimentos com a *disponibilidade* ou capacidade da água para atuar como solvente, na dinâmica do estado vítreo, considera-se a estabilidade como relacionada com o estado físico do alimento e, mais concretamente, com a microviscosidade e com a difusão dos compostos químicos (que dependem, por sua vez, do conteúdo e das propriedades da água). Vale assinalar que essas alternativas não são excluintes, mais sim complementares e aplicáveis em situações diferentes.

Para facilitar a compreensão desses conceitos, é útil recorrer aos diagramas de estado. Estes contêm informações sobre a mudança do estado físico dos componentes dos alimentos em função da temperatura e do conteúdo de água a uma determinada pressão. Podem-se considerar como diagramas de fase suplementados os que apresentam também as condições de equilíbrio termodinâmico, as de não-equilíbrio e as de equilíbrio metaestável. Na Figura 10.13, representa-se o diagrama do estado de uma mistura binária (soluto-água). As curvas de fusão da água ( $T_m^I$ ) e de cristalização do soluto ( $T_m^S$ ), em que coexistem os estados sólido e líquido, correspondem às condições de equilíbrio normalmente representadas nos diagramas de fases. No diagrama de estado aparecem igualmente a curva de transição vítrea (linha  $T_g$ ) e a linha  $T_E$ - $T_g'$  correspondentes a equilíbrios metaestáveis. Esses diagramas são qualitativamente similares para todos os sistemas, variando apenas quantitativamente, ainda que, para os alimentos, a representação possa ser bastante complexa.

O estado vítreo é um estado sólido amorfo e desordenado com a estrutura similar à de um líquido, mas com viscosidade superior a  $10^{14}$  Pa.s, em oposição ao estado cristalino, que se caracteriza pela elevada organização. O estado vítreo é formado quando a solução de um composto com es-

trutura molecular desordenada resfria (ou se concentra) muito rapidamente em temperatura inferior à temperatura de equilíbrio de cristalização. A mudança do estado líquido super-resfriado e concentrado, de consistência viscosa ou gomosa, ao estado vítreo é denominada *transição vítrea* e considerada uma mudança de fase de segunda ordem. Embora não implique variação no calor latente, pode ser detectada pela variação de outras propriedades (capacidade calorífica, viscosidade, constante dielétrica, etc.). Essa mudança ocorre na temperatura ou, mais exatamente, no nível de temperatura característico de cada composto, que se denomina *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ). No estado vítreo, a mobilidade translacional das moléculas é tão reduzida que elas não conseguem a conformação e o acondicionamento próprios do equilíbrio (estado cristalino). A viscosidade é tão elevada que impede a reorganização das moléculas em escala de tempo prática; por isso, o estado vítreo é considerado em equilíbrio metaestável. Entre os componentes dos alimentos que podem ser encontrados nesse estado, vale citar os biopolímeros (proteínas, como gelatina, elastina e glúten, e carboidratos, como amilose e amilopectina) e algumas moléculas pequenas, como monossacarídeos e oligossacarídeos.



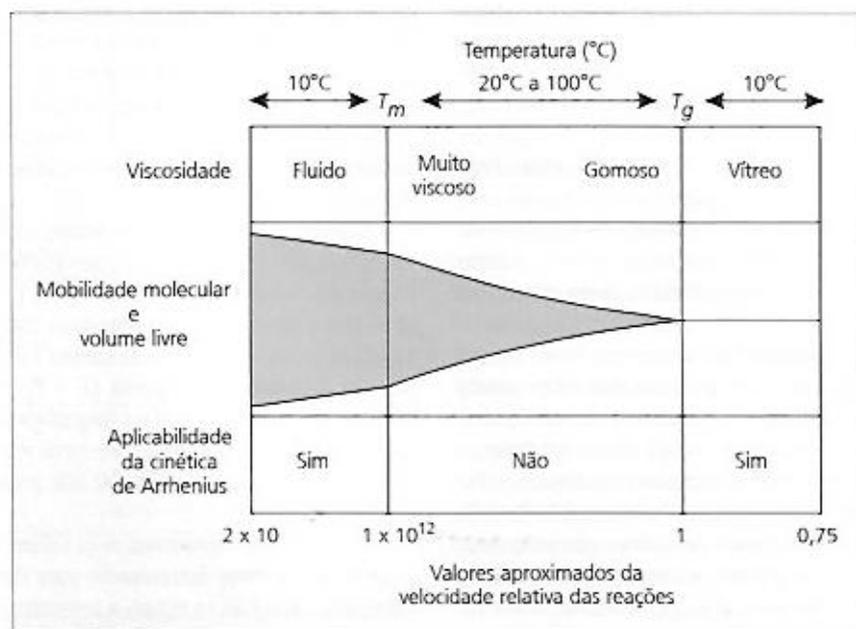
**Figura 10.13** Diagrama de estado da mistura binária soluto-água. As linhas contínuas correspondem às curvas de equilíbrio de fusão ( $T_m^I$ ) e de cristalização ( $T_m^S$ ).  $T_E$  é o ponto eutético. A linha descontinua  $T_g$  é a curva de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea dos sólidos concentrados ao máximo pelo congelamento é  $T_g'$  (característica de cada soluto), e a correspondente concentração de sólidos dessa solução é  $C_g'$ . Fonte: Fennema (1996).

Durante o congelamento, a transição vítrea ocorre quando, ao diminuir a temperatura e se formarem os cristais de gelo, os sólidos concentrados ao máximo na fração líquida não-congelada transformam-se em uma matriz sólida amorfa (estado vítreo). A grande importância da transição vítrea reside no fato de que marca uma mudança abrupta no comportamento físico e químico dos alimentos e, portanto, em sua estabilidade. Em temperaturas inferiores à  $T_g$ , a viscosidade dos materiais vítreos é muito elevada e constante (Figura 10.14). Nessas condições, a mobilidade molecular e o volume livre estão bastante restritos, e, por isso, a velocidade das reações e a cristalização da água reduzem-se consideravelmente. Ao contrário, quando a temperatura supera o valor de  $T_g$ , a viscosidade diminui de forma significativa, facilitando a mobilidade molecular. Essa maior capacidade de difusão molecular favorece os fenômenos de recristalização e o desenvolvimento de diversas reações alterantes. De tudo isso, deduz-se que as mudanças ou propriedades físicas dos alimentos, que, em sua maioria, dependem da difusão molecular, assim como todas as reações químicas que dependam mais da difusão que da reatividade química, serão controladas pela  $T_g$  (Tabela 10.7). Algumas reações nas quais intervêm compostos não-miscíveis na fase amorfa que contém a água, como, por exemplo, a oxidação dos lipídeos, não dependem de  $T_g$  e podem avançar, inclusive, em temperaturas inferiores.

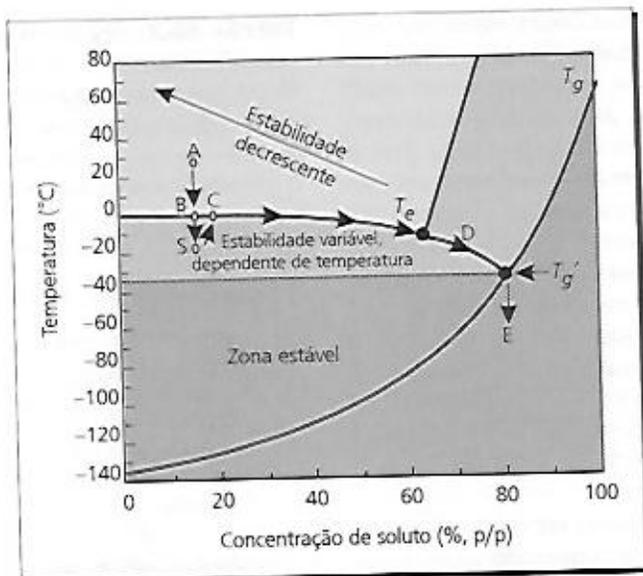
**Tabela 10.7** Propriedades dos alimentos congelados que dependem da mobilidade molecular (mudanças limitadas pela difusão em produtos que contêm regiões amorfas)

Migração de água (recristalização)
Cristalização da lactose (textura arenosa)
Reações limitadas pela difusão: <ul style="list-style-type: none"> <li>Reações de transferência de prótons</li> <li>Reações de recombinação de radicais</li> <li>Reações de pregueado de proteínas</li> <li>Reações ácido-base com transporte de <math>H^+</math> e <math>OH^-</math></li> <li>Muitas reações enzimáticas</li> <li>Alongamento das cadeias de polímeros</li> <li>Oxigenação de hemoglobina e mioglobina</li> </ul>
Redução do volume (colapso parcial de espumas congeladas, por exemplo, sorvetes)

Na Figura 10.15, foram representadas as sucessivas transformações que experimenta um alimento durante o congelamento lento. Em primeiro lugar, deve-se eliminar o calor sensível (segmento AB), mas é necessário o super-resfriamento



**Figura 10.14** Relações existentes entre temperatura, tipo de cinética aplicável, viscosidade, mobilidade molecular, volume livre e velocidades relativas dos acontecimentos dependentes da difusão. Fonte: Fennema (1996).



**Figura 10.15** Diagrama de estado de mistura binária em que se mostram as transformações que ocorrem durante o congelamento e a estabilidade das propriedades que dependem da difusão molecular. Fonte: Fennema (1996).

para que se inicie a nucleação (ponto S). Ao começar o crescimento dos cristais de gelo, a liberação do calor latente de fusão provoca o aumento da temperatura (ponto C). A eliminação contínua de calor resulta na formação de mais gelo e na modificação da fase não-congelada (aumento de sua concentração e diminuição de seu ponto de congelamento) (segmento  $C-T_E$ ). No alimento complexo, o ponto  $T_E$  é o primeiro ponto eutético correspondente à saturação do soluto menos solúvel. Porém, durante o congelamento dos alimentos complexos, os eutéticos raramente cristalizam em seu ponto eutético ou em temperaturas inferiores, mas os solutos encontram-se em estado supersaturado e metaestável (fase líquida amorfa; segmento  $T_E-D$ ). É evidente que, nesse exemplo, assim como em alguns alimentos, a temperatura normalmente recomendada para o armazenamento em congelamento ( $-20^\circ\text{C}$ ; ponto D) é superior à temperatura de transição vítrea. Como se mostrou anteriormente, nessas condições, a mobilidade molecular será moderadamente intensa, e as propriedades químicas e físicas que dependem da difusão serão relativamente instáveis e muito dependentes da temperatura. Para evitar esses problemas, é necessário reduzir ainda mais a temperatura para que se forme mais gelo e a concentração dos solutos aumente até alcançar as condições do ponto  $T_g'$ . Nesse ponto, a fase supersaturada não-congelada transforma-se em matriz amorfa, na qual são incluídos os cristais de gelo. A  $T_g'$  (temperatura na qual a fase não-congelada

tem a máxima concentração) é o ponto praticamente invariável para cada alimento, que depende fundamentalmente de sua composição de solutos e, em segundo lugar, de sua quantidade inicial de água. A concentração de solutos ( $C_2$ ) não aumentará mais a partir do ponto  $T_g'$ , ainda que o resfriamento prossiga com a eliminação de calor sensível (ponto E). Nesse ponto E, inferior a  $T_g'$ , o alimento tem a máxima estabilidade porque a mobilidade molecular é praticamente inexistente.

Portanto, o conhecimento da temperatura de transição vítrea permitirá prever o estado físico e a velocidade da alteração dos alimentos congelados (Figura 10.15). Considera-se que a estabilidade dos alimentos congelados esteja associada à existência do estado vítreo ( $T < T_g$ ). Se a temperatura do produto for superior ( $T > T_g$ ), a estabilidade será variável, e a velocidade e a magnitude dessas mudanças serão determinadas pela diferença de temperatura ( $T - T_g$ ), já que a mobilidade molecular tem grande dependência desta.

Na Tabela 10.8, apresentam-se os valores da temperatura de transição vítrea determinados para alguns alimentos congelados, nos quais se atingiu a concentração máxima de solutos. Esses dados podem ser de grande utilidade para o tecnólogo de alimentos, que deve ter como objetivo, entre outros, que os alimentos atinjam esse estado em que a lentidão da reorganização molecular assegure, na prática, a esta-

bilidade dos produtos. A aplicação desses conceitos permitirá melhorar a qualidade dos alimentos congelados, não apenas durante seu congelamento, mas também em seu armazenamento. Por exemplo, será possível determinar qual a velocidade de congelamento ideal para reduzir ao mínimo a quantidade de água não-congelada. Igualmente, a vida útil será maior se a temperatura de armazenamento for mantida abaixo da temperatura de transição vítrea. Outra alternativa possível é a reformulação dos alimentos congelados para que o valor da  $T_g$  seja superior ao das temperaturas habituais de congelamento (p. ex., pela adição de alguns polímeros).

Para concluir, é preciso assinalar que, embora se tenha reconhecido a utilidade prática da temperatura de transição vítrea do ponto de vista teórico, há certa dificuldade para determinar com exatidão esse parâmetro físico devido à natureza heterogênea dos alimentos e à baixa energia associada à transição vítrea. Atualmente, há grande interesse na otimização dos métodos para determiná-la, bem como na elaboração de bases de dados que, sem dúvida, serão de grande ajuda para a indústria alimentícia.

**Tabela 10.8** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g'$ ) de alguns alimentos

Produto	$T_g'$ (°C)
Vitela (músculo)	-12,0 ± 0,3
Bacalhau (músculo)	-11,7 ± 0,6
Atum (músculo)	-12,4 ± 0,2
Queijo Cheddar	-24
Queijo cremoso	-33
Sorvete de baunilha	-31 a -33
Suco de laranja	-37,5 ± 1,0
Suco de limão	-43,0 ± 1,5
Morangos	-33 a -41
Pêssego	-36
Banana	-35
Tomate	-41
Maçãs	-41 a -42
Milho	-8
Batatas	-4

Fonte: Fennema (1996).

## Outras aplicações do congelamento

Deve-se dizer que o congelamento pode ter outros objetivos que não a conservação, como, por exemplo, a separação de algum componente do alimento após sua cristalização. É o caso da concentração de certos alimentos líquidos, visto que, durante o congelamento, formam-se cristais de gelo puro que podem ser facilmente separados da fase líquida concentrada. Tradicionalmente, foi empregado para ajustar o conteúdo alcoólico da sidra e do vinho. A concentração por congelamento é particularmente indicada para os produtos nos quais a aplicação de calor pode provocar sua deterioração, como sucos de frutas, embora se deva considerar que o custo é elevado, e a concentração obtida, limitada. É útil ainda para reduzir a acidez em vinhos pela formação e separação de cristais de ácido tartárico.

Congelam-se alguns alimentos não para prolongar sua vida útil, mas sim para obter estrutura e textura determinadas. Diferentemente dos demais alimentos congelados, não são descongelados para o consumo, como é o caso de sorvetes, refrescos ou iogurte congelado.

Finalmente, a liofilização requer o congelamento prévio dos produtos a serem processados (Capítulo 11).

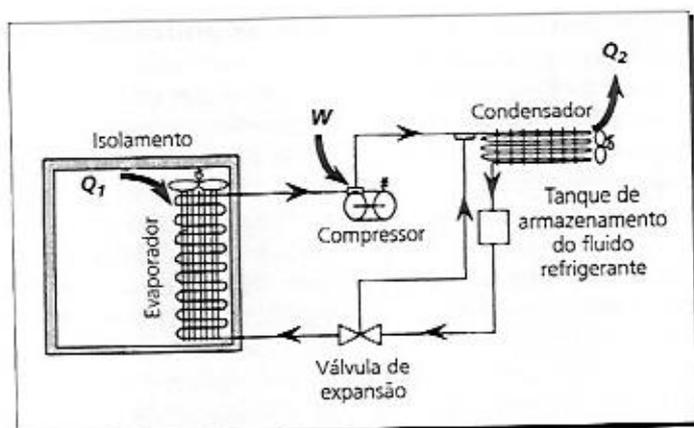
## PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE FRIO

A aplicação industrial de frio exigiu o desenvolvimento de sistemas para sua produção contínua e controlada, os quais podem ser divididos em dois grandes grupos: mecânicos e criogênicos.

### Sistemas mecânicos

São sistemas fechados que atuam basicamente como uma bomba que extrai o calor do alimento ou do recinto que se encontra (ou que pretende chegar) à baixa temperatura, transferindo-o a outra parte do sistema na qual se dissipa. Isso é possível graças ao emprego de *fluidos refrigerantes* que circulam através do sistema em um circuito fechado e no qual se transformam sucessivamente de líquido em vapor e de vapor em líquido. Na Figura 10.16, apresentam-se os principais elementos de um sistema de refrigeração mecânico típico. Esses sistemas são os mais comuns, tanto em grandes instalações comerciais como nos refrigeradores domésticos.

Os fluidos refrigerantes possuem, entre outras propriedades, a temperatura de ebulição à pressão atmosférica inferior a 0°C e o calor latente de vaporização muito elevado. Os mais utilizados na indústria alimentícia são o amoníaco e diversos hidrocarbonetos halogenados (*fréons*), cujas características mais relevantes são apresentadas na Tabela 10.9.



**Figura 10.16** Diagrama de circuito de refrigeração mecânica.  $Q_1$ , calor transferido ao refrigerante;  $Q_2$ , calor cedido pelo refrigerante;  $W$ , trabalho realizado pelo compressor.

**Tabela 10.9** Propriedades de alguns refrigerantes empregados na indústria agroalimentar

Refrigerante (fórmula; número de identificação)	Ponto de ebulição (°C) a 100 kPa	Calor latente de vaporização (kJ kg <sup>-1</sup> )	Toxicidade	Inflamabilidade
Diclorodifluorometano* (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ; R-12)	-29,8	163,54	Baixa	Baixa
Clorodifluorometano** (CHClF <sub>2</sub> ; R-22)	-40,8	220,94	Baixa	Baixa
Tetrafluorometano*** (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F; R-134a)	-27,0		Baixa	Baixa
Amoníaco (NH <sub>3</sub> ; R-717)	-33,3	1.328,48	Alta	Alta

\*Os compostos CFC (clorofluorocarbonados), totalmente halogenados, são muito estáveis e se difundem na estratosfera. Seu efeito na camada de ozônio e sua contribuição para o efeito estufa determinaram a proibição de seu uso.

\*\*A produção dos gases HCFC (hidroclorofluorocarbonados) deve começar a ser reduzida no ano 2000, até ser suprimida no ano 2015, na União Européia.

\*\*\*Os HFC (hidrofluorocarbonados), que não contêm cloro nem bromo, substituirão paulatinamente os HCFC, porque não apresentam riscos aparentes para a camada de ozônio, contribuindo menos para o efeito estufa.

A parte útil do ciclo de refrigeração ocorre no evaporador, que é basicamente um trocador de calor, em cujo interior o refrigerante em estado líquido se evapora, mediante a captação de calor (calor latente de vaporização) de um meio mais quente, que pode ser o alimento que se vai resfriar, o ar ou algum outro fluido. Os demais componentes do circuito têm como missão recuperar as condições iniciais desse fluido refrigerante. O refrigerante evaporado flui para o compressor, onde é comprimido (ao mesmo tempo aumentando sua tem-

peratura) a uma pressão suficientemente alta para ser condensado em outro trocador de calor (condensador), empregando para isso ar ou água fria. No condensador, elimina-se, portanto, o calor cedido pelo ar ou pelo alimento ao fluido refrigerante para sua evaporação, bem como o adquirido pelo fluido durante o processo de compressão. O refrigerante condensado flui para o tanque de manutenção, do qual passa novamente ao evaporador pela válvula de expansão. Quando o líquido se expande (expansão isoentálpica), sua tempera-

tura diminui, alcançando as condições originais para reiniciar o ciclo. Tudo isso é possível graças à energia mecânica fornecida pelo compressor, sendo necessário um desenho adequado do sistema para eliminar a maior quantidade de calor possível com o mínimo custo.

Nesses sistemas de refrigeração mecânica, os refrigerantes primários (amônia ou fréons) nunca entram diretamente em contato com o alimento, mas resfriam outro meio (ar, água e outros fluidos ou ainda superfícies metálicas) que terá contato com o alimento a ser resfriado.

## Sistemas criogênicos

Na indústria alimentícia, também se empregam abundantemente sistemas de refrigeração abertos, baseados no uso de líquidos criogênicos ou gases liquefeitos. Esses compostos criogênicos têm ponto de ebulição muito baixo e calor latente de vaporização bastante elevado. Os mais comuns são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), líquido ou sólido (neve carbônica), o nitrogênio líquido ( $\text{N}_2$ ) e, antigamente, o diclorodifluorometano (R-12 ou fréon 12), cujas propriedades mais relevantes são indicadas na Tabela 10.10. Nesse caso, não há conexão com a planta de refrigeração, mas os gases são liquefeitos em outras instalações industriais e depois transportados à indústria alimentícia em recipientes pressurizados a baixa temperatura e isolados. Diferentemente dos sistemas

de refrigeração mecânica, o alimento resfria por contato direto com esses líquidos, que, ao captarem calor dos alimentos para sua evaporação ou sublimação, asseguram a ação refrigerante.

Ao colocar a pressão atmosférica em contato com o alimento, o  $\text{N}_2$  líquido ferve a  $-196^\circ\text{C}$  e transforma-se em gás, absorvendo o calor latente de vaporização do alimento ( $200 \text{ kJ kg}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ ). Após essa mudança de estado, o gás nitrogênio a  $-196^\circ\text{C}$  conserva a grande capacidade de resfriamento, porque pode captar calor sensível ao aquecer-se até  $-18^\circ\text{C}$  ( $182 \text{ kJ kg}^{-1}$ ).

O  $\text{CO}_2$  líquido armazenado a baixa temperatura e elevada pressão transforma-se em sólido (neve carbônica) e em gás com a pressão atmosférica. O poder refrigerante do  $\text{CO}_2$  deve-se fundamentalmente à sublimação dessa neve carbônica ao entrar em contato com o alimento ( $\lambda_s = 572 \text{ kJ kg}^{-1}$  a  $-78^\circ\text{C}$ ); o gás a  $-78^\circ\text{C}$  formado após a sublimação também absorve calor sensível ao aquecer-se até  $-18^\circ\text{C}$ . O poder refrigerante total, igual à soma do calor latente e do calor sensível absorvidos, do  $\text{N}_2$  e do  $\text{CO}_2$  é de 382 e 623  $\text{kJ kg}^{-1}$ , respectivamente (considerando para o  $\text{CO}_2$  unicamente a capacidade refrigerante da neve carbônica).

A utilização de líquidos criogênicos tem custo mais elevado do que a de sistemas de refrigeração mecânica, pois o preço dos líquidos criogênicos é superior e geralmente não se pode reutilizá-los, embora isso seja compensado com a obtenção de produtos de melhor qualidade.

**Tabela 10.10** Propriedades dos líquidos criogênicos normalmente utilizados na indústria alimentícia

	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$		R-12 <sup>a</sup>
Ponto de ebulição ( $^\circ\text{C}$ ) a 100 kPa	-195,8	-78,5 (sublimação)		-29,8
Calor latente ( $\text{kJ kg}^{-1}$ )	vaporização 199,57	sublimação 572,43	vaporização 347,97	vaporização 165,24
Calor específico ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) do gás a 100 kPa	1,024 a 15,5 $^\circ\text{C}$	0,832 a 15,5 $^\circ\text{C}$	0,832 a 15,5 $^\circ\text{C}$	0,6071 a 30 $^\circ\text{C}$
Capacidade refrigerante total ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	de $-195,8^\circ\text{C}$ a $-18^\circ\text{C}$ 381,64	de $-78,5^\circ\text{C}$ a $-18^\circ\text{C}$ 622,77	de $-78,5^\circ\text{C}$ a $-18^\circ\text{C}$ 398,31	de $-29,8^\circ\text{C}$ a $-18^\circ\text{C}$ 172,40
Consumo (kg) por kg de produto congelado	1-3	1,2-3,75		0,01-0,03 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Os clorofluorocarbonos não podem ser fabricados nem importados na União Européia desde janeiro de 1995.

<sup>b</sup> Capacidade refrigerante total = calor latente + [calor específico  $\times$  ( $-18^\circ\text{C}$  - temperatura de ebulição ou sublimação)].

<sup>c</sup> O P fréon R-12 pode ser recuperado.

Fonte: Dados extraídos de Fennema (1975).

## Necessidades de refrigeração

A escolha e o desenho adequado do sistema e do equipamento que serão utilizados para a refrigeração ou para o congelamento exigem que se saiba qual a quantidade de calor que deve ser eliminada. A *carga de refrigeração* é a quantidade de calor a ser extraída do alimento que queremos refrigerar ou congelar, expressa como  $\text{KkJ kg}^{-1}$ .

No caso da refrigeração, essa carga será a quantidade de calor que é preciso eliminar para reduzir a temperatura do alimento de um valor inicial até o valor adequado para o seu armazenamento. Dependerá basicamente da massa total do produto, de seu calor específico a temperaturas superiores à do congelamento e da diferença existente entre a temperatura inicial e a temperatura final desejada:

$$q_R = m c_p (\theta_i - \theta_f) \quad (10.2)$$

em que  $m$  = massa do produto ( $\text{kg}$ );  $c_p$  = calor específico do produto para temperaturas superiores às de congelamento ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ );  $\theta_i$  = temperatura inicial ( $^\circ\text{C}$ ); e  $\theta_f$  = temperatura final de resfriamento ( $^\circ\text{C}$ ).

Quando se tratam de frutas e hortaliças, é preciso levar em conta que são metabolicamente ativas e estão gerando calor, em maior ou menor quantidade, por respiração aeróbica. Esse calor deve ser eliminado de forma contínua para que a temperatura do produto se mantenha constante. O calor de respiração de diversas frutas e verduras pode ser observado na Tabela 10.2, como também em vários manuais.

Se tomarmos o caso mais complexo do congelamento de um alimento de forma simplificada e considerando que todo o gelo se forma à temperatura em que inicia o congelamento, a carga de refrigeração pode ser considerada como a soma de três componentes:

- a) O calor sensível que se deve eliminar para reduzir a temperatura do alimento à temperatura do início do congelamento:

$$q_1 = m c_{p1} (\theta_1 - \theta_c) \quad (10.3)$$

onde  $c_{p1}$  = calor específico do alimento para temperaturas superiores à do congelamento ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) e  $\theta_c$  = temperatura de início do congelamento do alimento ( $^\circ\text{C}$ ).

- b) O calor latente associado à mudança de estado à temperatura de congelamento:

$$q_2 = m \lambda_c \quad (10.4)$$

onde  $\lambda_c$  = calor latente de fusão ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

- c) O calor sensível que se deve eliminar para baixar a temperatura do produto do ponto de início do congelamento à temperatura final desejada:

$$q_3 = m c_{p2} (\theta_c - \theta_f) \quad (10.5)$$

onde  $c_{p2}$  = calor específico do alimento para temperaturas inferiores às de congelamento ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) e  $\theta_f$  = temperatura final ( $^\circ\text{C}$ ).

Portanto, para estimar a carga de refrigeração, é preciso conhecer o conteúdo de água do alimento, o ponto em que se inicia seu congelamento e algumas propriedades térmicas, como o calor específico do produto antes e depois do congelamento e o calor latente da mudança de estado. Todos esses dados são encontrados em manuais ou podem ser estimados de forma bastante aproximada mediante fórmulas simples (Lewis, 1993; Tabela 10.11).

O conteúdo de água influi significativamente na carga de refrigeração pelos seguintes motivos. Em primeiro lugar, porque nem toda a água do alimento congela, e a fração que congela é que determinará a quantidade de calor que se deve eliminar associada à sua mudança de fase. A maior parte da energia necessária para congelar os alimentos é justamente a que se emprega para absorver o calor latente de fusão. Em segundo lugar, o calor específico dos alimentos dependerá de seu conteúdo de água e de seu estado físico. O calor específico da água ( $4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  a  $15^\circ\text{C}$ ) é muito maior que o dos demais componentes dos alimentos. Os alimentos com grande proporção de água terão valores de calor específico muito mais elevados do que aqueles com menor conteúdo de água. A mudança de estado físico da água, de líquido para sólido, supõe uma mudança drástica de seu calor específico, sendo o do gelo de  $2,04 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  a  $0^\circ\text{C}$ . Portanto, o calor específico dos produtos congelados será aproximadamente a metade do que apresenta o alimento fresco (Tabela 10.11). Ou seja, será necessária quantidade menor de energia para reduzir a temperatura dos alimentos congelados. E, por último, o ponto de congelamento de um alimento também depende de seu conteúdo de água. Embora, falando em termos estritos, os alimentos não tenham uma temperatura de congelamento fixa, como ocorre no caso da água pura, costuma-se utilizar, para simplificar os cálculos, a temperatura em que se inicia seu congelamento. Esse valor geralmente oscila entre  $-1^\circ\text{C}$  e  $-5^\circ\text{C}$ , mas quando não se sabe com exatidão, estima-se o valor de  $-2,2^\circ\text{C}$ .

Para que a refrigeração e o congelamento sejam satisfatórios, é necessário também que a mudança de temperatura do produto seja realizada no período adequado. A velocidade de congelamento dependerá do balanço existente entre a força condutora e a resistência à transmissão do calor, seguindo os princípios aplicáveis a esta. A força condutora é simplesmente a diferença de temperatura que existe entre o alimento e o meio frio empregado. A velocidade de congelamento dependerá ainda:

**Tabela 10.11** Propriedades térmicas de alguns alimentos de interesse para o cálculo da carga de refrigeração

Alimento	Quantidade de água (%)	Ponto de início do congelamento (°C)	Calor específico (kJ kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ) à temperatura		Calor latente (kJ kg <sup>-1</sup> )
			SPC <sup>a</sup>	IBC <sup>b</sup>	
PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL:					
Vitela, carcaça					
60% magro	49	-1,7	2,90	1,46	164
54% magro	45	-2,2	2,80	1,41	151
Suíno, carcaça					
47% magro	37	—	2,60	1,31	124
Salsicha					
tipo Frankfurt	56	-1,7	3,08	1,55	188
Carneiro					
67% magro	61	-1,9	3,20	1,61	204
Frango	74	-2,8	3,53	1,77	248
Bacalhau	78	-2,2	3,63	1,82	261
Salmão	64	-2,2	3,28	1,65	214
Camarão de água doce	83	-2,2	3,75	1,89	278
Leite					
3,74% gordura	87	-0,6	3,85	1,94	291
desnatado	91	—	3,95	1,99	305
condensado	27	-15,0	2,35	1,18	90
Ovos	74	-0,6	3,53	1,77	247
Mel	17	—	2,10	1,68	57
PRODUTOS DE ORIGEM VEGETAL:					
Maçãs	84	-1,1	3,78	1,90	281
Bananas	75	-0,8	3,55	1,79	251
Laranjas	87	-0,8	3,85	1,94	292
Melancias	93	-0,4	4,00	2,01	312
Amêndoas	5	—	1,80	0,90	17
Aspargos	93	-0,6	4,00	2,01	312
Cenouras	88	-1,4	3,88	1,95	295
Batatas	78	-0,6	3,63	1,82	261
Tomates	94	-0,5	4,03	2,02	315

<sup>a</sup> SPC, superior ao ponto de congelamento.

<sup>b</sup> IPC, inferior ao ponto de congelamento.

Fonte: Heber, Löndahl, Persson e Rynnel (1991).

- a) Da composição química do produto, concretamente, da condutividade térmica de seus componentes, da disposição física destes, da superfície de contato do alimento com o meio frio e de sua espessura. A condutividade térmica da gordura e do ar é inferior à dos demais componentes; por isso, os alimentos com elevado conteúdo de gordura ou de ar retido congelam mais lentamente. Além disso, a condutividade térmica do gelo é muito maior que a da água, sendo o decréscimo da temperatura do alimento mais rápido depois de congelado. Também é importante levar em conta a disposição dos vários componentes. A emulsão o/w congelará mais rapidamente do que se as fases se invertem (emulsão w/o), e uma peça de carne com a gordura homogeneamente distribuída congelará em maior velocidade do que se a gordura se apresentar na camada superficial, atuando como isolante. No músculo, influi também a direção das fibras musculares em relação à superfície fria empregada.
- b) Os demais fatores que se devem considerar são o efeito refrigerante do meio empregado (calor latente de vaporização, quando há mudança de estado, e/ou calor específico), sua velocidade e o grau de contato com o alimento. De maneira geral, a velocidade de congelamento será tanto maior quanto maiores forem o efeito refrigerante, o movimento do fluido e o grau de contato. Também é preciso levar em conta que, estando o alimento acondicionado, a embalagem sempre representa uma dificuldade adicional à transmissão de calor, reduzindo a velocidade de congelamento.

Os termos velocidade de congelamento e tempo de congelamento estão relacionados: quanto maior for a velocidade de congelamento, menor será o tempo. Para definir o tempo de congelamento, existem duas alternativas. O *tempo de congelamento nominal* é o período que transcorre do momento em que a superfície do alimento atinge 0°C até que o centro térmico chegue a 10°C abaixo da temperatura em que começam a formar-se cristais de gelo. O conhecimento do tempo de congelamento nominal é de grande utilidade para estimar o dano no produto durante seu congelamento, porque está relacionado com o tempo necessário para se formar a maior parte do gelo no alimento. Às vezes, utiliza-se também o *tempo de congelamento efetivo*, que é o tempo necessário para reduzir a temperatura do alimento desde o valor mínimo até o valor final predeterminado em seu centro térmico. Esse parâmetro é de grande interesse para a indústria, porque está relacionado com a capacidade física do congelador ou o tempo total em que o alimento deve ser mantido nele. A maioria dos métodos disponíveis serve para prever o tempo de congelamento efetivo, embora os cálculos sejam bastante complexos pelas mudanças que se produzem nos alimentos durante

seu congelamento e pela influência dessas mudanças nas propriedades do produto.

A potência frigorífica ou *carga de resfriamento* necessária deve não apenas levar em conta a quantidade de calor que é preciso eliminar do produto e o tempo que isso levará, mas também as perdas de calor que podem ocorrer. Entre as fontes de perda mais importantes, destacam-se o fluxo de calor através das paredes, do chão e do teto, a mudança de ar por infiltração ou abertura das portas e as perdas acidentais (calor cedido pelos operários, pelas fontes de luz e por motores elétricos). Ao selecionar o equipamento, costuma-se somar 10% à carga de resfriamento total como margem de segurança.

## MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

Os métodos disponíveis para a refrigeração e o congelamento na indústria alimentícia podem ser divididos conforme a utilização de sistemas mecânicos ou criogênicos para a produção de frio. Há modelos para processamento descontínuo, semicontínuo ou contínuo. Os produtos podem ser refrigerados ou congelados antes ou após o acondicionamento. A principal desvantagem do acondicionamento prévio é a resistência da embalagem à transferência de calor, mas pode ser muito útil para evitar a desidratação excessiva ou a contaminação dos alimentos através da refrigeração.

Os métodos baseados em sistemas mecânicos subdividem-se, por sua vez, em função do meio de resfriamento.

### Ar

A grande vantagem do ar como meio de resfriamento é, entre outras, sua polivalência. Além de ser compatível com todos os alimentos, permite processar simultaneamente grande diversidade de produtos, independentemente de sua forma ou dimensão. O principal problema decorre de suas propriedades térmicas, concretamente o baixo coeficiente de transmissão de calor na superfície dos alimentos. Sua eficácia pode ser melhorada aumentando a velocidade do ar, já que, desse modo, diminui a camada de convecção estática que circunda o alimento, dificultando a transmissão de calor. Outro problema é a dessecação da superfície dos produtos não-acondicionados, que limita a utilização de temperaturas muito altas. Além disso, essa umidade pode condensar e formar uma camada de gelo cristalino nos evaporadores, reduzindo a eficácia do resfriamento do ar. Para evitar isso, mantém-se o evaporador em temperatura ligeiramente inferior à do ar circulante ou borrifam-se as serpentinhas do evaporador com um anticongelante (como polietilenglicol). Apesar desses inconvenientes, o ar é um dos meios mais utilizados para o resfriamento na indústria alimentícia.

## Superfícies frias

Incluem-se aqui os métodos pelos quais o alimento, acondicionado ou não, fica em contato com uma superfície lisa, que, por sua vez, é resfriada por um fluido refrigerante. Fala-se de funcionamento direto quando a superfície de intercâmbio é resfriada pelo refrigerante primário (amoníaco, fréon) e de funcionamento indireto quando se utiliza um refrigerante secundário (p. ex., uma salmoura). Neste último caso, o controle é maior porque se reduzem as flutuações de temperatura da instalação frigorífica, mas o rendimento costuma ser pior. A eficácia desses métodos depende fundamentalmente do grau de contato do alimento com as superfícies frias. Ou seja, não são muito úteis para alimentos irregulares, que não têm contato uniforme com as placas, mas sim para alimentos planos e de pouca espessura e para alimentos acondicionados em embalagens com superfícies geométricas lisas e completamente cheias (a presença de ar na embalagem dificultaria a transmissão de calor).

## Líquidos

Englobam-se aqui todos os fluidos ou refrigerantes secundários, exceto o ar, que têm contato direto com o alimento, acondicionado ou não, e que, por sua vez, costumam ser resfriados por um refrigerante primário. Esses fluidos oferecem a vantagem de ser melhores condutores de calor do que o ar, sendo possível obter maior velocidade de resfriamento. É comum também utilizar sistemas de agitação do meio refrigerante para melhorar a transmissão de calor. Quando o objetivo é resfriar os alimentos a temperaturas superiores às de congelamento, pode-se utilizar água fria e/ou gelo. Mas quando se deseja atingir temperatura inferior, são necessárias soluções de compostos com o ponto de congelamento abaixo de 0°C. Na Tabela 10.12, indicam-se a concentração e a temperatura eutéticas de algumas das soluções mais empregadas na indústria alimentícia para esses fins. Há certas limitações quanto à utilização de alguns refrigerantes, sobretudo para o processamento de alimentos não-acondicionados. Exige-se que sejam livres de toxicidade, que não transmitam odores, sabores ou cores anômalos aos alimentos e que os resquícios que eventualmente permanecem sejam aceitáveis. Se os produtos estão acondicionados, o refrigerante deve ser compatível com o material da embalagem.

Os métodos fundamentados em líquidos criogênicos, ao contrário dos que foram mencionados até agora, não dependem da instalação frigorífica. Os líquidos criogênicos diferenciam-se dos refrigerantes secundários indicados no parágrafo anterior por mudarem de estado ao absorverem do alimento o calor latente necessário. A principal vanta-

**Tabela 10.12** Valores eutéticos de alguns compostos normalmente utilizados na indústria alimentícia como refrigerantes secundários

Composto	Concentração eutética (%)	Temperatura eutética (°C)
Cloreto sódico	22,4	-21,2
Cloreto cálcico	30,0	-51,0
Cloreto magnésico	22,0	-32,8
Sacarose	52,6	-9,5
Glicerol	67,0	-47,0
Propilenglicol	60,0	-51,0

gem do resfriamento criogênico é sua grande rapidez, porque o salto térmico entre o produto e o líquido criogênico é muito grande. Além disso, o refrigerante tem contato íntimo com todas as partes do alimento, e as formas irregulares não constituem problema. Isso faz com que os coeficientes globais de transmissão de calor sejam extremamente favoráveis. É grande o poder refrigerante desses compostos, porque o valor do calor latente de mudança de estado também é relativamente elevado. O inconveniente do congelamento muito rápido é que os produtos frágeis podem sofrer rachaduras e até estourar quando entram em contato com os líquidos criogênicos durante período prolongado, como consequência de tensões internas decorrentes de concentrações e expansões não-homogêneas.

Entre os líquidos criogênicos mais usados, o CO<sub>2</sub> apresenta vantagem sobre o N<sub>2</sub> líquido por ter o ponto de ebulição superior à pressão atmosférica, de modo que o choque térmico sofrido pelos alimentos é menor. O inconveniente do CO<sub>2</sub> consiste em ele ser absorvido pelos produtos não-acondicionados e gerar ácido carbônico ao combinar-se com a água, modificando o pH e o sabor do alimento. Além disso, é necessário um tempo de repouso antes de seu acondicionamento para evitar inchamentos indesejáveis (1 g de neve carbônica transforma-se em 0,5 L de gás).

## Equipamentos empregados para a refrigeração

A maioria dos equipamentos empregados na indústria alimentícia para a refrigeração dos alimentos sólidos utiliza ar em movimento (convecção forçada) como meio de resfria-

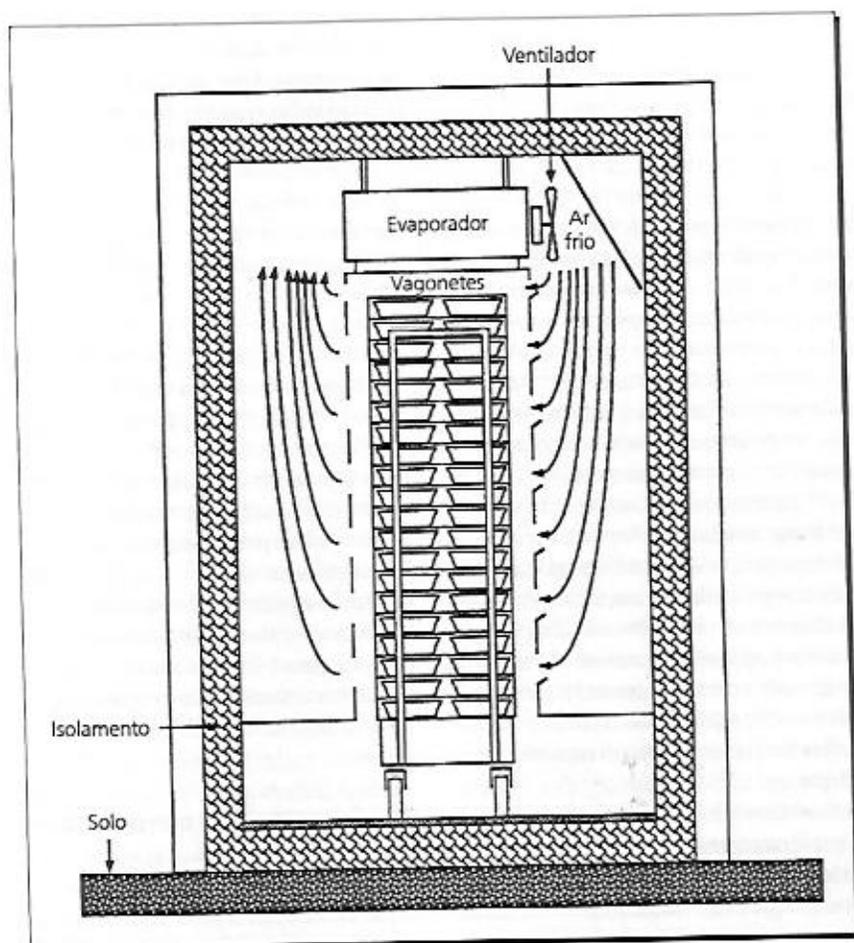
mento (Figura 10.17). Os principais problemas da refrigeração com ar são a desidratação dos produtos e a possibilidade de que congelem se a temperatura do ar for inferior a  $0^{\circ}\text{C}$ . Entre as aplicações, pode-se mencionar a refrigeração de carne, de diversas frutas e de produtos acondicionados. Também se utiliza a convecção forçada durante o transporte dos produtos refrigerados. Em algumas vitrinas e mostruários de exposição no comércio, o ar frio é movido apenas pela convecção natural.

Os alimentos líquidos (p. ex., leite, sucos) podem ser resfriados em trocadores de calor de placas mediante água fria, e os pastosos (p. ex., manteiga, margarina), em trocadores de calor de superfície varrida, por contato direto com superfícies metálicas frias.

A utilização de água fria (próxima a  $0^{\circ}\text{C}$ ) para imergir ou borrifar os alimentos (*hidrorrefrigeração*) é uma alternativa simples, econômica e rápida. É de grande utilidade para

produtos de tamanho pequeno e muito indicada para frutas e hortaliças, podendo-se inclusive transferir o equipamento até o ponto de coleta (hidrorresfriadores). Também se aplica a produtos de pouca espessura acondicionados em materiais impermeáveis. O resfriamento com gelo picado ou com misturas de água e gelo também funciona, desde que realizado de forma adequada, sendo utilizado principalmente para a refrigeração de peixe.

Um método de refrigeração muito rápido e econômico é o *resfriamento a vácuo*. É adequado para alimentos porosos e com elevada relação superfície/volume, pois permitem que o vapor d'água escape com facilidade (p. ex., alface). Os alimentos são introduzidos em uma câmara e, ao se aplicar vácuo (0,5 kPa), resfriam por evaporação da água. A redução da temperatura é proporcional à quantidade de água evaporada, cerca de  $5^{\circ}\text{C}$  quando se reduz a umidade em 1%. Por exemplo, as alfaces podem ser refrigeradas a aproxima-



**Figura 10.17** Esquema em corte transversal de uma câmara de refrigeração. As flechas indicam o movimento do ar no interior da câmara. Fonte: Gruda e Postolski (1986).

mente 0°C em cerca de 25 minutos. Quando os produtos têm a temperatura inicial elevada e podem reter água, costuma-se borrifá-los com esta previamente. É útil também para a refrigeração de produtos pré-cozidos, desde que se controle a pressão empregada para não modificar sua textura. O principal inconveniente é o custo do equipamento.

O borrifamento com compostos criogênicos reduz a temperatura dos alimentos rapidamente sem causar problemas de desidratação. A neve carbônica, se aplicada em excesso, pode contribuir para manter a temperatura do produto durante o transporte. O N<sub>2</sub> líquido é útil para manter a temperatura adequada nos veículos refrigerados ao evaporar e resfriar o ar, que se distribui uniformemente mediante ventiladores. Os compostos criogênicos também são utilizados na elaboração de embutidos para manter a temperatura baixa enquanto os ingredientes são picados e misturados. Durante a elaboração de produtos com várias camadas diferentes, estas são endurecidas com a aplicação de CO<sub>2</sub> para acelerar o processo.

## Equipamentos empregados para o congelamento

### Congelamento por ar

Os equipamentos mais simples são as câmaras frigoríficas com ar estático (*sharp freezers*), onde o ar (-20°C a -30°C) move-se apenas por convecção natural. Como o coeficiente global de transmissão de calor é pequeno, e a velocidade de congelamento, muito lenta, a perda de qualidade dos produtos congelados dessa forma é significativa. Normalmente, não são adequadas para o congelamento, exceto o das carcaças, mas sim para o armazenamento dos produtos congelados por outros métodos. Sua vantagem é que basta colocar ventiladores no recinto para manter a temperatura muito constante.

Os congeladores de ar forçado (*blast freezers*) permitem o congelamento mais rápido, porque o ar frio circula a grandes velocidades, normalmente a 1-6 m s<sup>-1</sup>, embora possa chegar a atingir 10 a 15 m s<sup>-1</sup>. A convecção forçada do ar aumenta consideravelmente o coeficiente global de transmissão de calor. Os equipamentos de funcionamento descontinuo, nos quais o alimento é disposto em carrinhos, são similares ao apresentado na Figura 10.17, sendo, em geral, utilizados apenas quando se deseja congelar pequenos volumes de alimentos.

Os túneis de congelamento permitem a operação em contínuo, têm baixo custo de funcionamento e podem processar grande variedade de produtos. Os alimentos costumam ser transportados em bandejas empilhadas em vagonetes que se movem em trilhos ao longo do túnel e/ou por esteiras rolantes (Figura 10.18). O movimento do ar nesses tú-

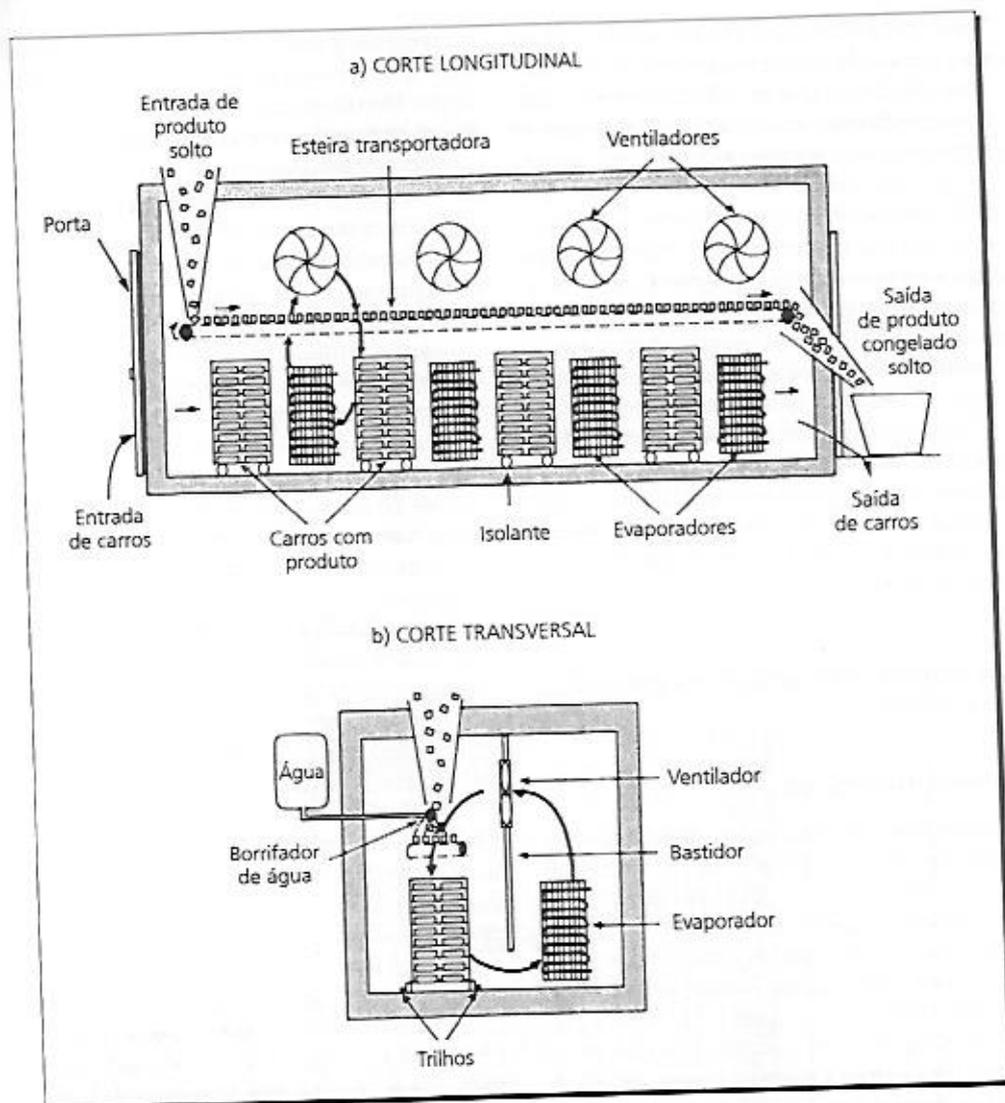
neis pode ser paralelo ao do alimento (no mesmo sentido ou no sentido contrário) ou, mais freqüentemente, perpendicular. Um dos principais inconvenientes desse sistema é que os alimentos não-acondicionados podem sofrer queimaduras pelo frio (devido à elevada velocidade, à baixa umidade relativa do ar e à grande diferença de temperatura entre o alimento morno e o ar frio). Para evitar isso, convém utilizar ar saturado de umidade ou borrifar o alimento com água na zona de carga, a fim de que se forme uma camada de gelo que o proteja (Figura 10.18b).

Os congeladores em espiral foram projetados para aumentar a capacidade de congelamento sem a necessidade de ocupar grandes espaços (Figura 10.19). Os produtos são dispostos em uma esteira transportadora metálica flexível e auto-empilhável, que descreve uma trajetória em espiral. O fluxo do ar costuma ser em contracorrente com relação ao produto, o que melhora a eficiência da transmissão de calor. Têm a vantagem de funcionar automaticamente e de manejar produtos muito diversos.

Os congeladores de base fluidizada podem ser considerados como uma modificação dos túneis de congelamento de ar forçado são empregados para alimentos de tamanho pequeno e uniforme (p. ex., marisco, ervilhas, morangos, frutas e hortaliças em pedaços, etc.), que são dispostos em artesas com o fundo perfurado (Figura 10.20). O fluxo de ar frio (-25°C a -35°C) é perpendicular e atravessa de baixo para cima a base do produto (2 a 13 cm de espessura). A velocidade do ar é tal que as partículas mantêm-se em suspensão, separadas umas das outras e circundadas individualmente e por completo de ar frio. A grande superfície de alimento em contato com o meio de resfriamento e o fluxo turbulento permitem que a velocidade de congelamento seja muito rápida. Ao contrário dos sistemas anteriores, nos quais normalmente obtêm-se blocos de produtos congelados, o congelamento em base fluidizada tem a grande vantagem de possibilitar que se obtenham produtos IQF (*individually quick frozen* = congelados individualmente de forma rápida), que são mais fáceis de manejar, por exemplo, por sua dosagem. O ar, além de resfriar os alimentos, serve como meio de transporte do produto. Quando a forma ou o tamanho do produto não permite a fluidificação completa (p. ex., os filés de peixe), utilizam-se instalações muito similares a essa com um fluxo de ar transversal ao produto. Por isso, para o transporte do alimento ao longo da instalação, emprega-se uma esteira transportadora perfurada. Esses equipamentos são muito compactos e têm produção bastante elevada.

### Congelamento por contato

O equipamento mais clássico é o congelador de placas (Figura 10.21). Nesse tipo de congelador, o alimento é disposto sobre placas paralelas e ocas, em cujo interior circula o



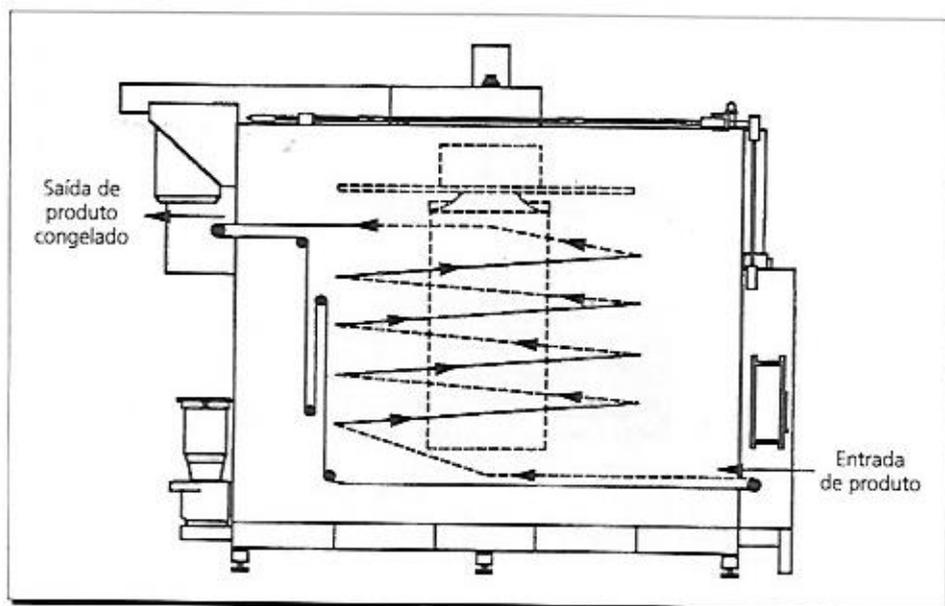
**Figura 10.18** Túnel de congelamento de Frick, com esteira e carros para o transporte dos alimentos: a) corte longitudinal e b) corte transversal.

fluido refrigerante. O conjunto de placas é colocado no interior de uma cabine ou armário isolado. Para alimentos sólidos e produtos acondicionados, as placas costumam ser horizontais. Depois que o produto é carregado entre as placas, costuma-se aplicar leve pressão para melhorar o contato entre o alimento e as superfícies frias; os espaçadores evitam que o produto seja submetido à pressão excessiva. Esse maior contato do alimento com as placas melhora o coeficiente de transmissão de calor e a velocidade de congelamento. Esses congeladores podem funcionar em contínuo mediante o aco-

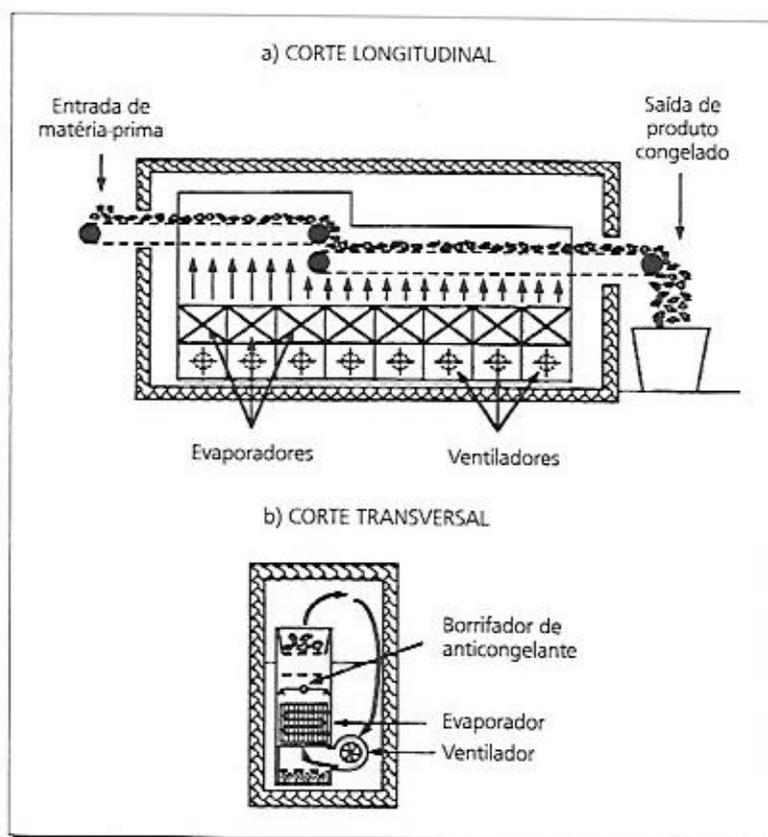
plamento de dispositivos para a carga e descarga automática do produto. São muito utilizados para filés de carne e de peixe (planos e de pouca espessura), porque a desidratação também é mínima, e para produtos acondicionados.

Os congeladores de placas verticais são adequados para alimentos a granel que podem deformar, congelando o produto em bloco. Um exemplo típico é o peixe, para o qual existem inclusive instalações a bordo dos barcos.

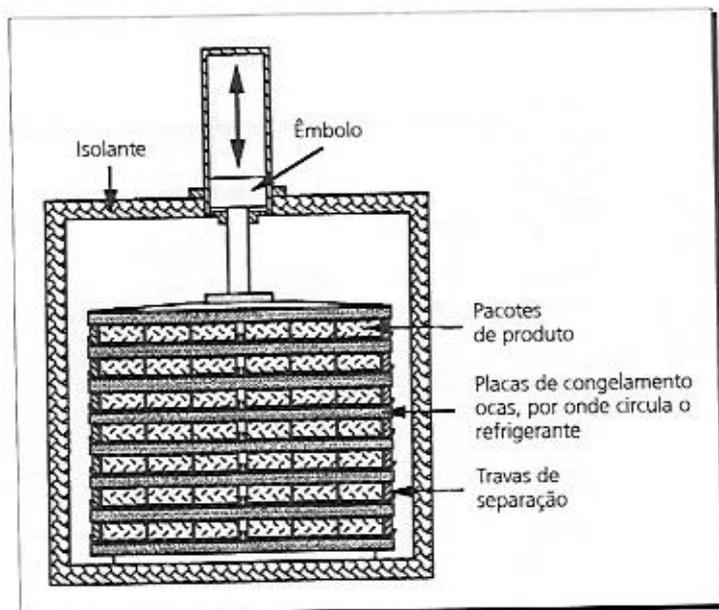
Para os produtos líquidos ou pastosos (sorvetes, purês, etc.), utiliza-se um equipamento diferente, os congeladores de



**Figura 10.19** Esquema de congelador em espiral em que se mostra o movimento da esteira transportadora.



**Figura 10.20** Esquema de congelador de base fluidizada: a) corte longitudinal e b) corte transversal, em que se mostra o sistema de dissolução do gelo do evaporador.



**Figura 10.21** Esquema de congelador de placas horizontais de funcionamento descontínuo. Fonte: Brennan, Butters, Cowell e Lilley (1990).

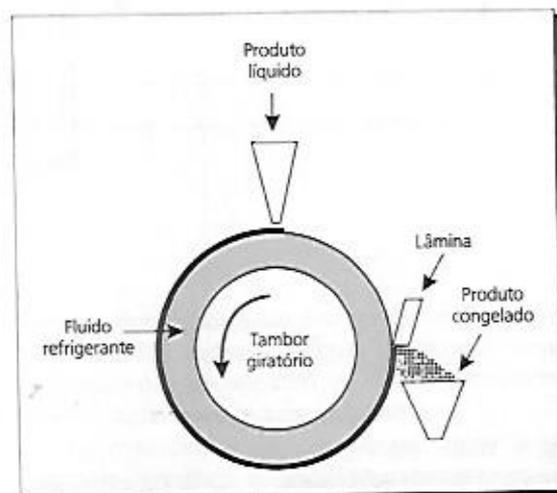
tambor ou de superfície raspada (Figura 10.22). Seu desenho é similar ao dos trocadores de calor, e a diferença é que, em seu interior, circula um fluido refrigerante. Sobre a superfície do tambor, deposita-se uma camada muito fina do produto, que congela com muita rapidez e é separada da superfície mediante uma lâmina raspadora. Normalmente, os produtos são congelados até adquirir a consistência pastosa, sendo então bombeados e distribuídos em recipientes; em seguida, passam a câmaras de armazenamento, onde se completa o congelamento (p. ex., os sorvetes).

### **Congelamento por imersão**

Ainda que, em sentido estrito, o congelamento por ar devesse ser considerado como uma forma de congelamento por imersão, esse termo é reservado para o uso de outros refrigerantes, dos quais se exclui o ar.

Nos sistemas de congelamento por imersão, o alimento é transportado pela esteira rolante para o banho refrigerante que circula em contracorrente (Figura 10.23). As salmouras podem ser utilizadas para peixe, e as soluções de açúcar ou glicerol, para frutas, mas não são adequadas para alimentos nos quais o sabor salgado ou doce, respectivamente, seja inaceitável. O uso do propilenglicol, que apresenta sabor desagradável, limita-se a produtos acondicionados.

As principais vantagens do congelamento por imersão são o contato íntimo do alimento ou da embalagem com o refrigerante, o processamento rápido de peças irregulares, a manutenção da qualidade em alimentos sensíveis à oxidação e à desidratação ao evitar o contato com o ar, a obtenção de



**Figura 10.22** Esquema de congelador de superfície raspada.

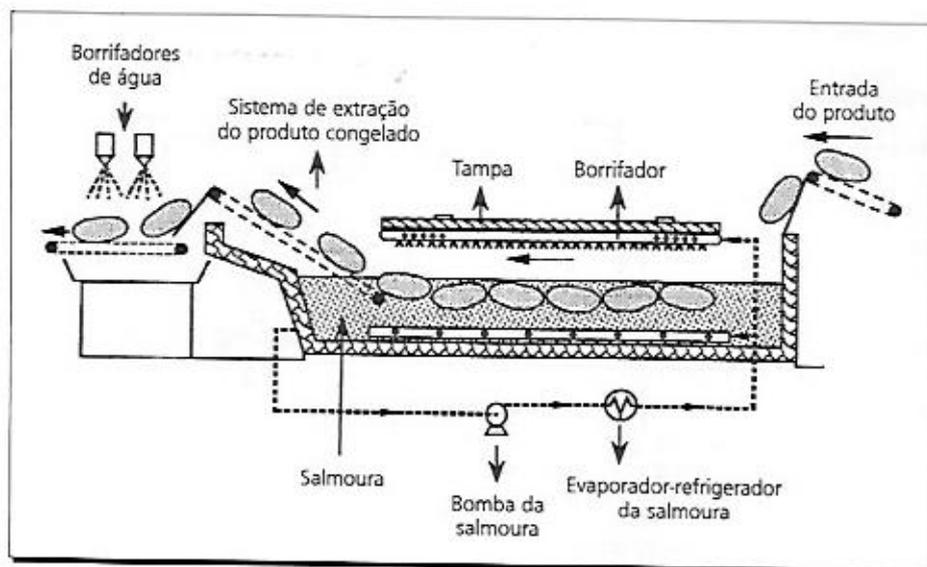


Figura 10.23 Esquema de congelador por imersão.

produtos IQF e um custo reduzido. Contudo, as aplicações industriais geralmente limitam-se a produtos acondicionados. Hoje, seu uso se destaca apenas para o congelamento de peixe a bordo e de sucos cítricos concentrados e acondicionados. Outra aplicação industrial é o pré-congelamento rápido de aves acondicionadas a vácuo, pelo qual se forma grande quantidade de pequenos cristais de gelo na superfície, que dão o aspecto mais branco ao produto congelado.

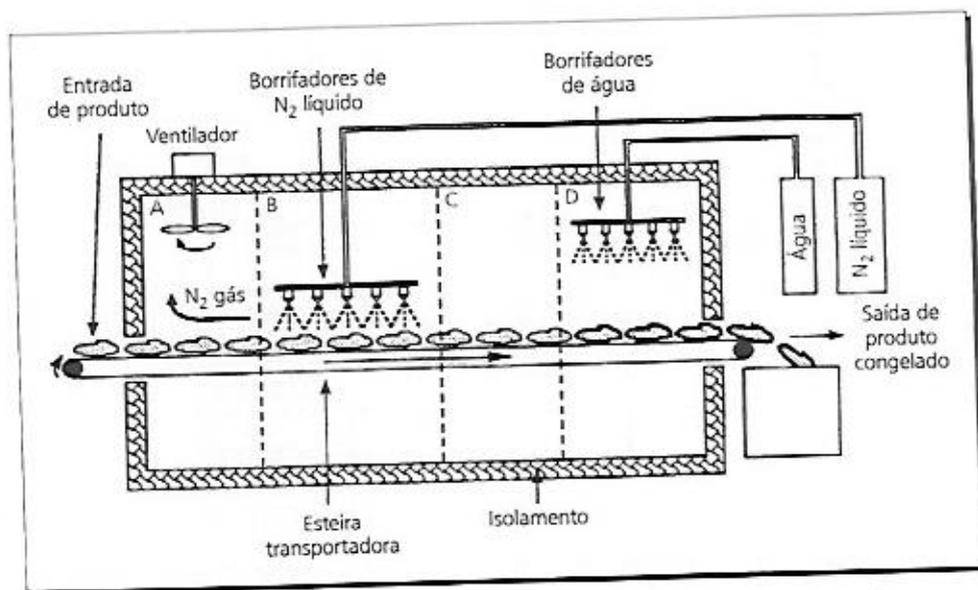
### Congelamento criogênico

O equipamento empregado para o congelamento criogênico consiste em túneis de funcionamento contínuo divididos em seções e dotados de esteiras rolantes de malha metálica para o transporte do produto, de bocas de aspersão para os compostos criogênicos e de um sistema de ventilação suave para homogeneizar a distribuição do fluido no túnel. Na Figura 10.24, apresenta-se o esquema de um congelador criogênico com nitrogênio. Os alimentos são borrifados com nitrogênio líquido na zona de congelamento (B), reduzindo a temperatura de sua superfície rapidamente e de forma drástica. Em seguida, passam à zona (C) onde sua temperatura se estabiliza, e a temperatura interna iguala-se à da camada externa. O último passo é a vitrificação, o que se consegue borrifando com água e aproveitando o frio residual do alimento (D). A temperatura final do alimento, aproximadamente  $-18^{\circ}\text{C}$ , é adequada para o armazenamento, e sua superfície está protegida da desidratação pela camada de gelo.

É fundamental que o desenho da instalação possibilite que o nitrogênio entre em contato com o alimento em estado líquido, sem o que se perderia a capacidade refrigerante da mudança de estado. O gás  $\text{N}_2$  formado a  $-196^{\circ}\text{C}$  apresenta grande capacidade de resfriamento, que se aproveita fazendo-o passar à zona de entrada do produto (A) para o pré-resfriamento deste. Com isso, o choque térmico do produto, ao entrar em contato com o nitrogênio líquido na zona de congelamento, é menor. O objetivo é atenuar um dos principais problemas do congelamento criogênico: o dano mecânico causado pelas tensões internas decorrentes de contrações ou expansões bruscas e não-homogêneas das várias partes do produto.

As principais vantagens do congelamento com compostos criogênicos são a velocidade de congelamento muito rápida e a obtenção de produtos IQF de grande qualidade. O alimento encontra-se em natureza inerte que evita as oxidações superficiais. Além disso, o equipamento necessário é simples, tanto no que se refere à instalação como ao funcionamento, sendo de baixo custo financeiro.

Uma das principais aplicações desse método é o congelamento de produtos de alto valor agregado, nos quais a qualidade compensa o custo de obtenção. O congelamento criogênico é particularmente adequado para produtos que apresentam grande relação superfície/volume, nos quais a difusão interna do calor não restringe a transferência de calor do alimento ao meio de resfriamento (p. ex., filés de pescado, marisco, filés de carne, embutidos em rodela, etc.). Também é utilizado para obter uma crosta congelada e dura,



**Figura 10.24** Congelador criogênico de  $N_2$  líquido. A: zona de pré-resfriamento; B: zona de congelamento; C: zona de equilíbrio; e D: zona de vitrificação.

facilitando o posterior manejo, acondicionamento ou processamento de alguns alimentos moles (sorvetes, peixe, doces). O congelamento criogênico com fréon 12 é muito adequado para produtos pegajosos e termossensíveis (como massa de carne ou tomate em rodela).

Para evitar a absorção excessiva de refrigerantes nos alimentos que têm a estrutura porosa, indesejável tanto pela contaminação do alimento como pela perda de refrigerantes, estes podem ser submersos previamente em água para que se forme uma fina camada de gelo que atue como barreira.

### **Congelamento por métodos combinados**

Para reduzir os custos do congelamento e melhorar a qualidade dos produtos congelados, desenvolveram-se congeladores criogênicos combinados com algum método mecânico. Uma alternativa consiste em utilizar uma unidade de congelamento criogênico que congele a superfície do produto, seguida imediatamente de congelamento mecânico para reduzir a temperatura da massa total do produto ao nível desejado. Os produtos delicados (como morangos ou mariscos) ou pegajosos ficam protegidos do dano mecânico, da exsudação e da perda de aromas, mantendo sua qualidade original, com o congelamento criogênico inicial que endurece sua superfície. A segunda etapa, de congelamento mecânico, contribui para a eficácia e para a redução de custos do congelamento em seu conjunto. Um exemplo dessa combinação é o sistema CrustoFreeze desenvolvido por Frigoscandia

e AGA AB (Suécia), com um pré-congelador de nitrogênio líquido que reduz bastante as perdas por desidratação e por dano mecânico e assegura a obtenção de produtos IQF.

A segunda alternativa consiste em aplicar o congelamento criogênico após uma etapa de congelamento mecânico. Isso aumenta consideravelmente o rendimento dos congeladores normais, porque, nestes, o gradiente de temperatura entre a superfície do produto e o meio de resfriamento é relativamente pequeno nas fases finais, diminuindo a velocidade de congelamento.

### **Escolha do método e do equipamento de congelamento**

Na hora de escolher o método de congelamento para um determinado produto, é preciso considerar tanto a velocidade de congelamento adequada para que mantenha sua qualidade (conforme composição, tamanho, forma e acondicionamento) como o custo de operação. A importância da velocidade de congelamento depende, em grande parte, da composição global do alimento (Tabela 10.13). A velocidade de congelamento será determinada não apenas pelas propriedades do alimento, mas também pela eficácia da transmissão de calor deste para o meio de resfriamento, isto é, pelo coeficiente global de transmissão de calor. Na Tabela 10.14, são comparados diferentes métodos de congelamento segundo a eficácia da transmissão de calor, e indicam-se os tempos de processamento requeridos por alguns alimentos representativos.

**Tabela 10.13** Classificação dos alimentos conforme a influência da velocidade de congelamento<sup>a</sup> em sua qualidade

GRUPO 1: Produtos com elevado extrato seco: ervilhas, carnes com alto conteúdo de gordura, alguns pratos prontos, etc.	A velocidade de congelamento não tem influência na qualidade final
GRUPO 2: Peixe, carne magra, alguns alimentos preparados e prontos para consumir que contêm amido	A velocidade de congelamento deve ser superior a 0,5°C a 1°C min <sup>-1</sup>
GRUPO 3: Morangos, cenoura, feijão, materiais gelatinosos, como produtos de ovo, e molhos à base de farinha	A velocidade de congelamento deve ser superior a 3°C a 6°C min <sup>-1</sup>
GRUPO 4: Produtos com pouco extrato seco: tomates, pepinos, framboesas, etc.	É muito conveniente o emprego de altas velocidades de congelamento

<sup>a</sup>A velocidade de congelamento refere-se à rapidez com que a temperatura diminui de 0°C a -20°C.

Fonte: Brennan, Butters, Cowell e Lilley (1990).

**Tabela 10.14** Comparação de diversos métodos de congelamento conforme seu coeficiente de transmissão de calor

Método	Coeficiente de transmissão de calor (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	Alimento	Tempo aproximado para o congelamento a -18°C
Ar estático	6-9	Carcças pequenas Carcças grandes	3 horas 3 dias
Ar a 5 m s <sup>-1</sup>	25-30	Ervilhas a granel	20 minutos
Congelamento em espiral	25	Hambúrgueres Espetos de peixe	15 minutos
Base fluidizada	90-140	Ervilhas a granel Espetos de peixe	4 minutos 15 minutos
Congelador de placas	100	Hortalças (acondicionadas; 1 kg) Peixe (blocos; 25 kg)	25 minutos 75 minutos
Congelador de superfície raspada		Sorvete (1 mm de espessura)	0,5 minuto
Imersão em fréon	500	Ervilhas Hambúrgueres	0,5 minuto 5 minutos
Líquidos criogênicos (N <sub>2</sub> líquido)	1.500	Frutas e hortalças Pão (0,5 kg) Hambúrgueres	0,5 a 6 minutos 1,5 minuto 4 minutos

Fonte: Adaptada de Fellows (1994).

Considerando a velocidade de congelamento como a diferença entre a temperatura inicial e a final, dividida pelo tempo total empregado no congelamento, distinguem-se:

- Congelamento lento: inferior ou igual a  $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (congeladores de ar estático).
- Congelamento rápido:  $10^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (congeladores de ar forçado).
- Congelamento ultra-rápido:  $1.000^{\circ}\text{C}$  a  $10.000^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (congeladores criogênicos).

A velocidade de congelamento também é expressa muitas vezes como a velocidade com que avança a *frente de congelamento* da superfície do produto (onde se inicia o congelamento) até seu centro térmico. De acordo com isso, os sistemas de congelamento podem ser classificados da seguinte forma:

- Congelamento lento: inferior a  $0,2\text{ cm h}^{-1}$  (congeladores de ar estático e câmaras de armazenamento em congelamento).
- Congelamento semi-rápido:  $0,5$  a  $3\text{ cm h}^{-1}$  (congeladores de ar forçado, túneis de congelamento e congeladores de placas).
- Congelamento rápido:  $5$  a  $10\text{ cm h}^{-1}$  (congeladores de base fluidizada, de superfície raspada e de imersão).
- Congelamento ultra-rápido:  $10$  a  $100\text{ cm h}^{-1}$  (congeladores criogênicos).

Com exceção do congelamento lento, as demais formas podem ser consideradas satisfatórias para a maioria dos alimentos. As frutas e hortaliças mantêm sua qualidade com qualquer dos métodos descritos, sendo freqüente a utilização de congeladores de placas para produtos acondicionados e de congeladores ou túneis de ar forçado e de base fluidizada para a obtenção de produtos IQF. A qualidade das frutas e das hortaliças que têm estrutura frágil costuma ser melhor com o congelamento rápido. O peixe também pode ser congelado mediante qualquer sistema, mas é importante que o produto atinja  $-18^{\circ}\text{C}$  no máximo em 2 horas. Nas aves, é fundamental o congelamento rápido, pelo menos da superfície da carcaça, para que tenham cor adequada. Isso pode ser conseguido na primeira etapa de congelamento por imersão ou criogênico, que é completada com o congelamento de ar forçado. Nas peças de carne, deve-se evitar o congelamento lento para reduzir o máximo possível o gotejamento. Se o tamanho dessas peças não for uniforme, é conveniente congelá-las com ar forçado; se for uniforme, podem-se empregar congeladores de placas. Para manter a qualidade da carne, recomenda-se o emprego de compostos criogênicos.

Finalmente, durante a aplicação de frio, devem-se levar em conta duas situações com requisitos diferentes. Por um lado, quando é preciso eliminar calor do alimento para reduzir sua temperatura inicial àquela desejada para o seu armazenamento em refrigeração ou congelamento, isso deve

ocorrer o mais rapidamente possível para reduzir a deterioração do alimento e requer o emprego de câmaras de pré-resfriamento de grande potência. Por outro lado, durante o armazenamento, o transporte e a distribuição em refrigeração ou congelamento, o principal objetivo é manter a temperatura constante, compensando as contínuas perdas de frio. Geralmente, as câmaras utilizadas para esse fim são de maior tamanho e menor potência.

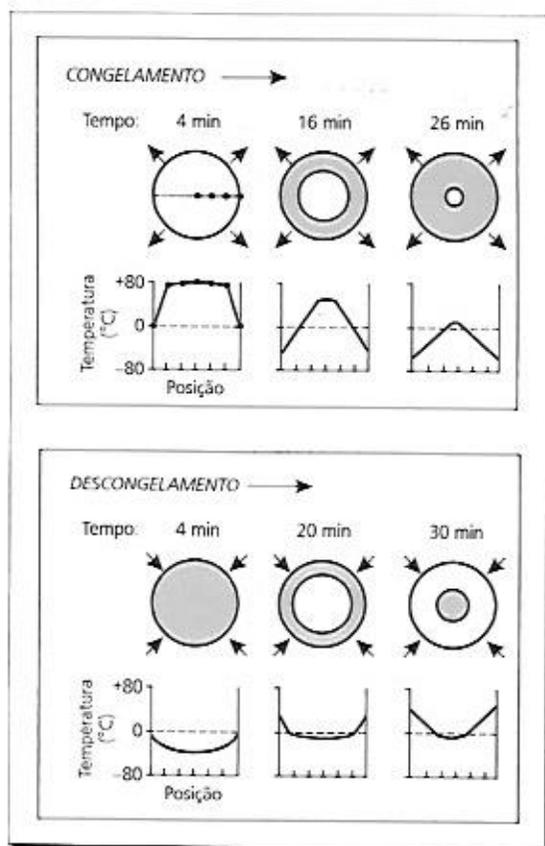
## DESCONGELAMENTO

O correto descongelamento dos alimentos também é uma operação muito importante, podendo ser uma das causas da perda de qualidade e de rendimento, assim como uma fonte potencial de deterioração dos produtos congelados. Não se deve esquecer que os produtos congelados constituem freqüentemente um sistema de reserva de matéria-prima na indústria alimentícia; por isso, é fundamental o descongelamento correto para não reduzir sua qualidade.

Considera-se que o descongelamento está finalizado quando a temperatura do centro térmico do alimento atinge  $0^{\circ}\text{C}$ . Em alguns casos, não é necessário descongelar completamente o produto, admitindo-se uma ambientação; com isso, atingem-se temperaturas mais baixas ( $-5^{\circ}\text{C}$ ). Quando os produtos vão ser picados ou cortados mecanicamente, são inclusive mais manejáveis nesse estado do que completamente descongelados.

Embora o descongelamento seja o processo inverso ao congelamento, existem diferenças significativas entre ambos. Aplicando o mesmo gradiente térmico, o descongelamento é muito mais lento que o congelamento, por dois motivos. Em primeiro lugar, porque a condutividade térmica do gelo ( $2,25\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ ) é quatro vezes superior à da água ( $0,57\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ ). Durante o descongelamento, o primeiro que se funde é a camada superficial de gelo do alimento. Essa camada de água formada terá menor condutividade e difusividade térmica que o gelo original, reduzindo-se significativamente a velocidade de transmissão de calor para o interior do alimento. Esse fenômeno se acentua à medida que ocorre o descongelamento. Na Figura 10.25, pode-se observar a diferença de velocidade entre o congelamento e o descongelamento de latas contendo um gel de amido ao aplicar-se o mesmo gradiente térmico. Enquanto o centro térmico congela-se em 28 minutos, seu descongelamento completo requer 52 minutos.

Em segundo lugar, não se podem empregar gradientes de temperatura de grande magnitude entre o meio de aquecimento e o alimento congelado, para evitar o aquecimento excessivo das camadas externas e o crescimento de microrganismos. Se, durante o congelamento, os gradientes de temperatura podem chegar a ser de quase  $200^{\circ}\text{C}$ , durante o descongelamento, raramente são superiores a  $100^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 10.25** Seqüência do congelamento e do descongelamento de latas contendo géis de amido. As áreas sombreadas indicam o material congelado. As flechas ao redor dos círculos representam a direção da transmissão de calor. O registro da temperatura, realizado com quatro termopares, está apresentado nos gráficos abaixo. A posição dos termopares está indicada no primeiro círculo. Fonte: Fennema (1987).

A evolução completa da temperatura no centro térmico, durante o congelamento e o descongelamento das latas com géis de amido mencionadas anteriormente é apresentada na Figura 10.26. Durante o descongelamento, também se observam três etapas nítidas. Na primeira etapa (AB), a temperatura do produto aumenta rapidamente (ambientação), porque não há água superficial, e o gelo atua como bom condutor de calor. A etapa seguinte (BC) é muito mais prolongada e corresponde à aproximação da temperatura do produto do ponto de fusão. No momento em que começa a fusão da camada superficial de gelo, a velocidade de transmissão de calor e, portanto, o descongelamento diminuem consideravelmente. A partir do pon-

to C, quando todo o gelo se fundiu, a temperatura aumenta até igualar-se à do meio de aquecimento.

Quando se comparam as duas curvas, nota-se que a principal diferença está bem abaixo da temperatura de fusão (ligeiramente inferior a 0°C). Essa zona é a mais desfavorável para os alimentos, como se mostrou anteriormente:

- A elevada concentração de solutos em solução favorece as reações químicas e enzimáticas.
- Os cristais de gelo aumentam, modificando a textura do alimento.
- Ocorre perda de componentes na exsudação (perdas por gotejamento), especialmente dos hidrossolúveis, como as vitaminas.
- Possibilita-se o crescimento dos microrganismos psicrófitos que, além disso, encontram na exsudação um meio de crescimento ótimo por seu conteúdo em nutrientes; também podem crescer microrganismos patogênicos existentes originalmente no alimento e que sobrevivem durante o armazenamento.

Do que se disse até aqui, deduz-se que é conveniente descongelar os produtos o mais rapidamente possível. Embora a qualidade dos alimentos possa diminuir bastante durante o descongelamento, é preciso levar em conta que sua duração é significativamente inferior à do armazenamento em congelamento. Ou seja, na maioria dos produtos congelados, considera-se que a perda de qualidade deve-se mais ao armazenamento em congelamento do que a modificações que possam ocorrer durante seu descongelamento.

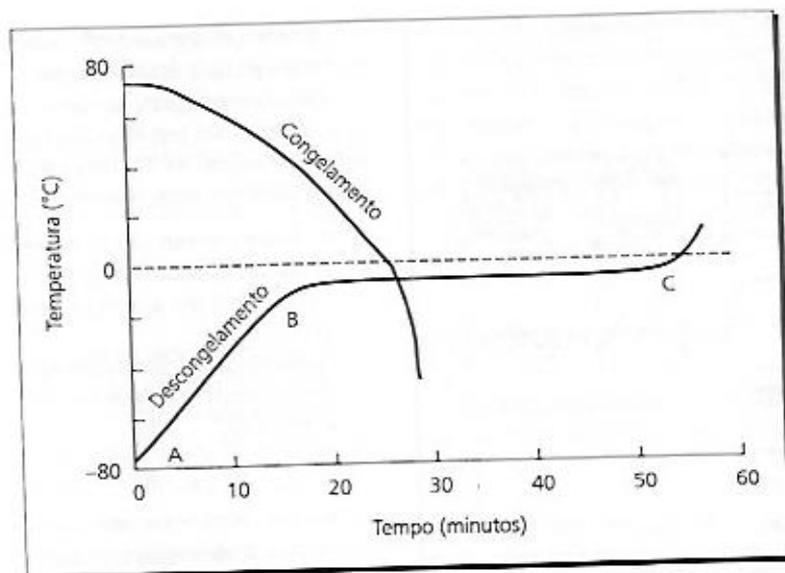
Os alimentos que necessitam cozimento antes do consumo (hortaliças, carnes, etc.) podem ser descongelados diretamente mediante imersão em água fervente. As frutas não toleram o emprego de temperaturas tão altas e devem ser descongeladas em temperatura ambiente ou em refrigeração. Para carne e peixe sobretudo para as peças de tamanho grande, recorre-se ao emprego de baixas temperaturas; quando se utiliza água quente ou temperatura ambiente, deve-se limitar a curtos períodos para evitar o crescimento de microrganismos.

## Métodos de descongelamento

Para reduzir ao mínimo as mudanças produzidas durante o descongelamento, qualquer método de descongelamento deve cumprir os seguintes requisitos:

- Evitar o aquecimento excessivo do produto.
- Reduzir ao mínimo o tempo do descongelamento.
- Evitar uma desidratação excessiva quando se utiliza ar.

Considerando a forma como se proporciona a energia térmica necessária para o descongelamento, destacam-se dois grandes grupos:



**Figura 10.26** Evolução da temperatura no centro geométrico das latas com géis de amido (Figura 10.25) durante seu congelamento e descongelamento. Fonte: Fennema (1987).

### Métodos por aquecimento exterior

Esses métodos podem empregar ar, água ou vapor d'água como foco de calor.

O descongelamento com ar frio (4°C) requer tempos extremamente longos (até dias) e provoca grande exsudação do produto. O mais comum é realizar o descongelamento com ar forçado, modificando as condições ao longo do tempo. Inicialmente, emprega-se ar entre 16°C a 20°C com a umidade relativa elevada (85 a 100%) para evitar a desidratação superficial do produto (se não estiver acondicionado). Quando a camada superficial deste (temperatura média de 0°C) descongela, aplica-se ar mais frio (4°C a 5°C) com a umidade relativa de 60% para resfriar e secar a superfície do produto, evitando o crescimento de microrganismos.

O descongelamento em água corrente é adequado apenas para alimentos acondicionados a vácuo e, às vezes, para peixes inteiros, pelo risco de contaminação cruzada. Para controlar o crescimento de microrganismos, a temperatura da água não deve exceder 20°C.

O descongelamento em câmaras a vácuo consiste em condensar o vapor d'água entre 18°C e 20°C sobre a superfície dos alimentos no interior da câmara a vácuo. A condensação favorece a transmissão de calor na superfície do alimento em relação aos dois métodos anteriores. O inconveniente é que a superfície do produto fica umedecida; por isso, só se aplica a peixes e a produtos que serão processados em seguida.

### Métodos dielétricos (aquecimento ôhmico, dielétrico e microondas)

Diferentemente dos anteriores, esses métodos geram o calor dentro do próprio produto, sendo muito mais rápidos. Não dependem da transmissão de calor do meio de aquecimento à superfície do alimento por condução. Além disso, a dependência da condução desse calor até o interior do alimento é mínima se o produto não possuir grande espessura. O principal problema que apresentam decorre da falta de homogeneidade dos alimentos (com porções congeladas e descongeladas) e da interação diferente das ondas eletromagnéticas com a água líquida e o gelo. A energia dessas ondas é absorvida preferencialmente pela água líquida. Ou seja, a zona superficial descongelada atua como barreira, absorvendo-as e aquecendo-se, enquanto a parte interna permanece congelada. Essa falha pode ser atenuada mediante a aplicação de pulsos intermitentes e a combinação com ar frio.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRACKETT, R. E. (1992). "Microbiological safety of chilled foods: current issues". *Trends in Food Science and Technology*, 3: 81-85.
- BRENNAN, J. G., BUTTERS, J. R., COWELL, N. D. y LILLEY, A. E. (1990). *Food engineering operations*. 3ª ed. Elsevier Applied Science. Londres.
- FELLOWS, P. (1994). *Tecnología del procesado de los alimentos: Principios y prácticas*. Acribia. Zaragoza.