



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**EFEITO DA FOSFATAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ NA QUALIDADE DO PÃO
ARMAZENADO SOB CONGELAMENTO**

DIANINI HÜTTNER KRINGEL

PROF^a.DR^a. MYRIAM DE LAS MERCEDES SALAS MELLADO

Orientadora

RIO GRANDE, RS.

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

**EFEITO DA FOSFATAÇÃO DA FARINHA DE ARROZ NA QUALIDADE DO PÃO
ARMAZENADO SOB CONGELAMENTO**

DIANINI HÜTTNER KRINGEL
Bacharel em Química de Alimentos

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciência de Alimentos

PROF^a.DR^a. MYRIAM DE LAS MERCEDES SALAS MELLADO
Orientadora

RIO GRANDE, RS.
2015

À minha mãe e ao meu padrasto

Pelo amor incondicional, dedicação e apoio
em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, por iluminar meu caminho com oportunidades e pessoas que permitiram que eu chegasse até aqui, e também pelos obstáculos, que me fizeram crescer;

À minha família, em especial à minha mãe Luciara e ao meu padrasto Luiz, as pessoas mais importantes da minha vida, meus maiores incentivadores, pelo amor, carinho e apoio e por renunciar de tantas coisas para me deixar a maior herança, o estudo.

À minha orientadora, Prof^a Dr^a Myriam Salas Mellado, pelo apoio, incentivo, confiança e pelos conhecimentos que me transmitiu ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À todos os colegas do Laboratório de Tecnologia de Alimentos, pela amizade, incentivo e momentos de descontração. Com certeza cada um teve a sua contribuição para a realização deste trabalho e os levarei sempre em meu coração.

À técnica do laboratório de Tecnologia de Alimentos, Sabrine Aquino, sempre disposta a ajudar, contribuiu muito na realização desse trabalho. Muito obrigada pela sua paciência, apoio e amizade.

À todos meus amigos, em especial a Viviane Romani, que além de amiga e colega de laboratório foi também minha família durante estes dois anos. Obrigada por estar ao meu lado durante toda essa jornada, compartilhando momentos de tristeza e de alegria;

Ao aluno de iniciação científica Gabriel Filipini que além de contribuir muito na realização das análises, me proporcionou momentos de alegria e descontração. Muito obrigada pela sua amizade verdadeira e pelo incentivo de sempre.

Ao amigo Márcio Schmiele que mesmo à distância nunca me negou ajuda, contribuindo sempre com seus conhecimentos, além de sua amizade e apoio.

Aos professores Carlos Prentice-Hernández e Eliana Badiale-Furlong pela disponibilidade, atenção e conhecimentos transmitidos.

Ao Laboratório de Tecnologia de Grãos da Universidade Federal de Pelotas, em especial a Prof^a Dr^a Elessandra da Rosa Zavareze e a pós-doutoranda Shanise El Halal pela paciência e colaboração nas análises de calorimetria diferencial de varredura.

À todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande pela colaboração e oportunidade concedida.

À Fapergs pelo apoio financeiro.

RESUMO

O único tratamento eficaz para a doença celíaca, uma enfermidade causada pela intolerância às proteínas do glúten é a eliminação, em caráter permanente, destas proteínas da dieta. Porém, o desenvolvimento de produtos isentos de glúten, em especial o pão, representa um grande desafio tecnológico. A farinha de arroz possui potencial para substituição da farinha de trigo na elaboração de pães, porém por não possuir as propriedades viscoelásticas ímpares do glúten, tem como desvantagens a produção de pães com baixo volume específico, miolo seco e alta taxa de endurecimento decorrente da alta retrogradação do amido. Nesse contexto, a modificação química da farinha de arroz surge como alternativa para melhorar a qualidade tecnológica dos produtos de panificação. Dentre as modificações químicas, a fosfatação se caracteriza pela introdução de grupos fosfatos substituintes na molécula de amido através de ligações éster. Assim, o presente trabalho tem como objetivo modificar a farinha de arroz através da fosfatação, e avaliar o potencial tecnológico dessa farinha para aplicação em pão sem glúten, bem como a estabilidade do pão durante armazenamento congelado. Primeiramente, foi realizada a modificação química da farinha de arroz seguida da etapa de diálise para remoção do excesso de sais de fósforo. Após, a farinha de arroz fosfatada foi caracterizada quanto a sua composição centesimal, teor de amilose, teor de fósforo, grau de substituição e avaliada quanto às suas características reológicas e térmicas, através das análises de poder de inchamento e solubilidade, propriedades viscoamilográficas, força de gel, calorimetria diferencial de varredura e percentual de sinérese. Os resultados demonstraram que a fosfatação provocou o aumento do poder de inchamento e solubilidade da farinha. Nas propriedades viscoamilográficas, a farinha de arroz fosfatada apresentou uma redução significativa na tendência à retrogradação, viscosidade de pico e queda de viscosidade. A farinha fosfatada apresentou maior força de gel, e reduziu o percentual de sinérese das pastas em ambos as temperaturas de congelamento. Posteriormente, foi estudada a aplicabilidade tecnológica da farinha de arroz fosfatada na produção de pão sem glúten, sendo avaliados parâmetros de qualidade do pão, tais como, volume específico, características tecnológicas segundo a planilha de El-Dash, dureza do miolo e cor do miolo e da crosta. Para estudar a estabilidade durante o armazenamento, os pães elaborados com a farinha de arroz fosfatada foram comparados com pães de farinha de arroz nativa e pães de trigo em duas condições de armazenamento: a temperatura controlada de 21°C, e em armazenamento congelado a -24°C, através das análises de umidade do miolo e da crosta, capacidade de hidratação do miolo e velocidade de endurecimento. Os pães produzidos com a farinha de arroz fosfatada apresentaram menor dureza e maior pontuação nas características tecnológicas segundo a planilha de El-Dash, quando comparados aos pães produzidos com a farinha de arroz nativa. Na avaliação da estabilidade durante o armazenamento, a fosfatação mostrou influência positiva em todos os parâmetros avaliados, apresentando boa estabilidade nas duas condições de armazenamento, o que possibilita o seu uso em pães congelados. Os índices avaliados neste estudo permitiram mostrar que a fosfatação influenciou positivamente a qualidade tecnológica da farinha de arroz e dos pães produzidos.

Palavras-chave: congelamento, farinha de arroz, fosfatação, modificação de amido, pão sem glúten, retrogradação.

ABSTRACT

The only effective treatment for celiac disease, an illness caused by intolerance to gluten proteins is to permanently eliminate these proteins from the diet. However, the development of gluten-free products, in particular bread, is a technological challenge. Rice flour has the potential to wheat flour replacement in the preparation of bread, but by not having the odd viscoelastic properties of gluten, has disadvantages as the production of bread with low specific volume, dry core and high hardening rate due to higher starch retrogradation. In this context, the chemical modification of rice flour is an alternative to improve the technological quality of bakery products. Among chemical modifications, phosphating is characterized by the introduction of phosphate substituent groups on the starch molecule through ester linkages. Thus, this study has the objective to modify rice flour by phosphating, and assess the technological potential of this flour for use in gluten-free bread as well as the stability of the bread during frozen storage. First, was performed the chemical modification of rice flour after dialysis step for removal of the excess phosphorus. After phosphate rice flour was characterized as its chemical composition, amylose content, phosphorus content, degree of substitution and evaluated for their rheological and thermal characteristics through the analyzes of swelling power and solubility, viscoamylographic properties, gel strength, differential scanning calorimetry and percentage of syneresis. The results demonstrated that the increase in the phosphatising caused swelling power and solubility of flour. In viscoamylographic properties, rice flour phosphate showed a significant reduction in the tendency to retrogradation, peak viscosity and viscosity loss. The phosphated flour showed higher gel strength, and reduced syneresis percentage of the pastes in both freezing types. Subsequently, we studied the technological applicability of rice flour in the production of gluten-free bread, being evaluated the bread quality parameters such as specific volume, technological characteristics according to the spread sheet El-Dash, crumb hardness and color of the crumb and crust. To study the stability during storage the bread prepared with phosphate rice flour were compared with standard rice flour and wheat bread loaves in two storage conditions: at a controlled temperature of 21 ° C, frozen and stored at - 24 ° C through the analysis of moisture of the crumb and crust crumb hydration capacity and staling rate. Breads made with phosphate rice flour had lower hardness and higher scores on technological characteristics according to the spreadsheet El-Dash. In the evaluation of stability during storage, phosphating showed positive influence in all parameters, with good stability for both types of storage, which enables its use in frozen breads. The evaluated parameters in this study showed that the phosphating influenced positively the technological quality of rice flour and produced breads.

Keywords: freezing, rice flour, phosphating, starch modification, gluten-free bread, retrogradation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Estudos realizados utilizando farinha de arroz no desenvolvimento de pão sem glúten.	28
Tabela 2- Formulação dos pães sem glúten.	37
Tabela 3- Formulação dos pães de trigo.	40
Tabela 4- Composição proximal das farinhas de arroz nativa e fosfatada.	42
Tabela 5- Teor de amilose, teor de fósforo e grau de substituição das farinhas de arroz nativa e fosfatada.	43
Tabela 6- Propriedades viscoamilográficas da farinha de arroz nativa e fosfatada.	48
Tabela 7- Propriedades térmicas das farinhas de arroz nativa e fosfatada.	51
Tabela 8- Características tecnológicas dos pães segundo a planilha de El-Dash.	57
Tabela 9- Parâmetros de cor do miolo e da crosta dos pães.	63
Tabela 10- Umidade da crosta e do miolo dos pães armazenados à temperatura de 21 °C. ...	65
Tabela 11- Umidade da crosta e do miolo dos pães armazenados à temperatura de congelamento de -24°C.	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Mucosa intestinal de um indivíduo sadio e de um indivíduo celíaco.	16
Figura 2- Estrutura da amilose.	21
Figura 3- Estrutura da amilopectina.	21
Figura 4- Fosfatação do amido com tripolifosfato de sódio.	25
Figura 5- Poder de inchamento da farinha de arroz nativa e fosfatada nas temperaturas de 70, 80 e 90°C.	46
Figura 6- Solubilidade da farinha de arroz nativa e fosfatada nas temperaturas de 70, 80 e 90°C.	47
Figura 7- Força de gel das amostras de farinha de arroz (nativa e fosfatada).	50
Figura 8- Sinérese das farinhas de arroz nativa e fosfatada.	53
Figura 9- Volume específico dos pães.	55
Figura 10- Crosta dos pães de farinha de arroz nativa.	58
Figura 11- Crosta dos pães de farinha de arroz fosfatada.	58
Figura 12- Miolo do pão de farinha de arroz nativa (a) e do pão de farinha de arroz fosfatada (b).	59
Figura 13- Dureza do pão de farinha de arroz nativa e do pão de farinha de arroz fosfatada.	61
Figura 14- Miolos dos pães de farinha de arroz fosfatada (a) e dos pães de farinha de arroz nativa (b).	63
Figura 15- Capacidade de hidratação do miolo dos pães armazenados à temperatura de 21 °C.	70
Figura 16- Capacidade de hidratação do miolo dos pães armazenados à temperatura de -24°C.	70
Figura 17- Dureza do miolo dos pães armazenados à temperatura de 21°C.	72
Figura 18- Dureza do miolo dos pães congelados a -24°C.	74
Figura 19- Alvéolos desuniformes no miolo dos pães de farinha de arroz nativa.	75
Figura 20- Miolo do pão de farinha de arroz fosfatada (a) e do pão de farinha de arroz nativa (b).	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Geral	14
2.2 Específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Doença Celíaca	15
3.2 Produtos de panificação isentos de glúten	16
3.3 Pão sem glúten.....	17
3.4 Envelhecimento de pães e retrogradação do amido.....	19
3.5 Pão congelado.....	20
3.6 Amido	20
3.7 Modificações químicas de amido	22
3.8 Fosfatação	23
3.9 Farinha de arroz.....	26
3.10 Utilização da farinha de arroz em produtos de panificação.....	26
3.11 Principais ingredientes utilizados em panificação com farinha de trigo	29
3.11.1 Farinha	29
3.11.2 Água	29
3.11.3 Fermento.....	30
3.11.4 Sal	30
3.11.5 Açúcar.....	30
3.12 Etapas do processamento de pão	30
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1 Material.....	32
4.2 Infraestrutura	32
4.3 Métodos	32
4.3.1 Fosfatação	32
4.3.2 Caracterização química da farinha de arroz nativa e modificada por fosfatação	33
4.3.3 Características reológicas e térmicas da farinha de arroz nativa e modificada	35

4.3.3.1 Poder de inchamento e solubilidade.....	35
4.3.3.2 Determinação das propriedades viscoamilográficas	35
4.3.3.3 Determinação da força de gel.....	36
4.3.3.4 Propriedades térmicas	36
4.3.3.5 Sinérese das pastas	36
4.4 Aplicação da farinha de arroz fosfatada em pão sem glúten armazenado sob congelamento e a temperatura de 21°C	37
4.4.1 Elaboração dos pães	37
4.4.2 Caracterização tecnológica dos pães	38
4.4.2.1 Volume específico.....	38
4.4.2.2 Determinação das características tecnológicas pela planilha de El-Dash.....	38
4.4.2.3 Determinação da dureza do miolo	38
4.4.2.4 Cor do miolo e da crosta dos pães.....	39
4.4.3 Estabilidade dos pães ao armazenamento.	39
4.4.3.1 Umidade do miolo e da crosta.....	40
4.4.3.2 Capacidade de hidratação do miolo	41
4.4.3.3 Velocidade de endurecimento	41
4.4.4 Análise estatística.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Caracterização química da farinha de arroz nativa e modificada por fosfatação.....	42
5.2 Características reológicas e térmicas da farinha de arroz nativa e modificada.....	45
5.2.1 Poder de inchamento e solubilidade.....	45
5.2.2 Propriedades viscoamilográficas.....	48
5.2.3 Força de gel.....	49
5.2.4 Propriedades térmicas	51
5.2.5 Sinérese das pastas	52
5.3 Caracterização tecnológica dos pães	54
5.3.1 Volume específico.....	54
5.3.2 Caracterização tecnológica pela planilha de El-Dash.	56
5.3.3 Dureza do miolo.....	60
5.3.4 Cor do miolo e da crosta	62

5.5 Estabilidade dos pães ao armazenamento.....	64
5.5.1 Umidade do miolo e da crosta	64
5.5.1.1 Umidade do miolo e da crosta dos pães armazenados à temperatura controlada de 21°C.....	64
5.5.1.2 Umidade do miolo e da crosta dos pães congelados e armazenados a -24 °C	67
5.5.2 Capacidade de hidratação do miolo.....	69
5.5.3 Dureza do miolo e velocidade de endurecimento.....	71
6. CONCLUSÕES.....	77
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

A Doença Celíaca é uma enfermidade que afeta indivíduos predispostos geneticamente sendo desencadeada pela ingestão de glúten (HUSBY et al., 2012). Atualmente, há uma estimativa de que a doença atinja cerca de 1 % da população mundial, sendo a eliminação do glúten da dieta o único tratamento possível. Embora uma dieta isenta de glúten seja considerada possível para tratar a doença a remoção destes alimentos pode ser bastante desafiador para o celíaco, além de representar um desafio tecnológico e uma importante questão de pesquisa para a indústria de alimentos (FASANO et al., 2008; RUBIO-TAPIA e MURRAY, 2010; TACK et al., 2010).

Segundo dados de pesquisas realizadas pela Associação de Celíacos do Brasil - ACELBRA, dentre os produtos que os celíacos gostariam de encontrar com maior facilidade, o pão ocupa o primeiro lugar com 47% das opiniões, seguido de macarrão, bolachas/biscoitos e pizza com 21%, 21% e 11%, respectivamente (ACELBRA, 2014).

O desenvolvimento de produtos isentos de glúten, em especial o pão, representa um grande desafio tecnológico, uma vez que este por estar constituído por proteínas estruturais contribui para características como a aparência e a textura do miolo, influenciando também nas propriedades reológicas como extensibilidade, elasticidade, viscosidade e capacidade de retenção de gás em produtos de panificação (LAZARIDOU et al., 2007).

Os pães isentos de glúten tendem a apresentar vida útil reduzida em relação aos pães elaborados com farinha trigo, pois nestes a estrutura elástica formada pelas proteínas desnaturadas do glúten ao redor do amido minimiza os efeitos da retrogradação e retarda o ressecamento do miolo. Portanto, devido a problemas de conservação relacionados com os processos complexos envolvidos na panificação convencional, bem como às crescentes exigências do mercado por produtos de qualidade com prazo de validade maior, a indústria de panificação tem explorado cada vez mais a aplicação da tecnologia de congelamento como alternativa para melhorar as características do pão durante o armazenamento, diminuindo as alterações causadas pela retrogradação (MOORE et al., 2004; SELOMULYO e ZHOU, 2007).

Um dos fatores que limitam a vida de prateleira dos produtos panificáveis é o envelhecimento ou “staling”, que ocorre devido à retrogradação do amido, o que contribui para aumentar a firmeza do miolo, resultando em um produto mais duro, seco e farelento. Além dessas alterações, durante o envelhecimento também ocorre a perda de água por evaporação. A dureza do miolo está relacionada principalmente a retrogradação do amido e a

modificação da estrutura do pão, resultando na redistribuição parcial de umidade. Como consequência deste processo, ocorre a migração da umidade do centro do pão para as regiões externas (GUTKOSKI e SANTOS, 2004).

Segundo Demirkesen et al., (2010) e Storck et al., (2009) a farinha de arroz constitui uma interessante alternativa para a elaboração de alimentos sem glúten, porém, justamente pelo fato de não formar glúten, quando misturada a água, a farinha de arroz não permite a retenção do gás carbônico resultante da fermentação o que consequentemente acarreta produtos de baixo volume específico. Nesse contexto, para que seja possível produzir um pão sem glúten utilizando farinha de arroz, e que o produto final obtido possa ser armazenado em condições de congelamento e manter suas características sensoriais e tecnológicas adequadas, tem-se como alternativa a modificação química da farinha de arroz através da fosfatação.

A modificação química de amido é uma alternativa útil que permite modificar a estrutura e, consequentemente as propriedades dos amidos nativos. Envolve a introdução de grupos funcionais específicos na molécula de amido utilizando reações de derivatização (eterificação, esterificação, ligações cruzadas, entre outras) ou reações de decomposição (hidrólise ácida ou enzimática e oxidação) (LÓPEZ, GARCÍA e ZARITZKY 2008; MORIKAWA e NISHINARI, 2000; YOUSIF, GADALLAH e SOROUR, 2012). Dentre as modificações químicas encontra-se a fosfatação, que pode ser realizada através da reação com vários sais inorgânicos de fosfato. A modificação química do amido por fosfatação caracteriza-se por aumentar o poder de inchamento e a solubilização dos grânulos e reduzir a temperatura de gelatinização. Além disso, as pastas de amido fosfatado possuem maior estabilidade durante o armazenamento e frente aos ciclos de congelamento/descongelamento, possibilitando seu uso em produtos congelados ou enlatados (DANIEL et al., 2006). A fosfatação de amido tem sido aplicada principalmente como substituto de gordura em produtos congelados, como por exemplo, salsicha e sorvete (LIMBERGER 2006; RECHSTEINER, 2009) e em pão de forma sem adição de açúcares, gorduras e emulsificantes (PONTES, 2006).

A introdução de grupos fosfatos carregados negativamente nas cadeias de amido podem reduzir as forças intermoleculares de ligação, causando a repulsão entre cadeias de amido adjacentes, reduzindo as associações entre as cadeias de amilose e amilopectina o que por consequência aumenta a sua hidratação e diminui a tendência a retrogradação (LIMBERGER et al., 2008; SITOBY et al., 2000).

Além de minimizar os efeitos causados pela retrogradação, a modificação da farinha de arroz também possibilita a produção de pão com características desejáveis a uma parcela da população que possui intolerância às proteínas do glúten e aumenta o valor agregado de uma matéria-prima considerada co-produto de beneficiamento, a quirera de arroz.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Modificar quimicamente a farinha de arroz através da fosfatação e avaliar o potencial tecnológico dessa farinha para aplicação em pão sem glúten submetido a armazenamento congelado.

2.2 Específicos

- Promover efetivamente a ligação do fósforo ao amido em um teor de fósforo dentro da faixa recomendada para uso em alimentos;
- Avaliar a influência da fosfatação nas características reológicas, térmicas e químicas da farinha de arroz para verificar a aplicabilidade tecnológica da farinha fosfatada na produção de pão sem glúten;
- Analisar o comportamento da farinha de arroz fosfatada no pão sem glúten através das análises de qualidade do pão;
- Avaliar a estabilidade do pão produzido com a farinha de arroz fosfatada através da redistribuição da água no produto final durante o armazenamento congelado e a temperatura controlada de 21°C;
- Comparar do ponto de vista tecnológico o pão elaborado com farinha de arroz modificada por fosfatação com pão de farinha de arroz nativa e pão de trigo, para verificar se há influência da fosfatação nas características do produto final.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Doença Celíaca

A síndrome celíaca é uma doença autoimune que se desencadeia em indivíduos predispostos geneticamente, na qual a ingestão de alimentos que contém glúten danifica a superfície da mucosa do intestino delgado, causando danos progressivos às vilosidades intestinais, o que leva a incapacidade na absorção de proteínas, gorduras, carboidratos, vitaminas e sais minerais pelo organismo, sendo que a não absorção destes componentes dos alimentos provoca diarreias e como consequência a perda de peso (ESCOUTO, 2004; KOTZE, 2006).

Pesquisas indicam que a doença celíaca é cada vez mais comum, sendo considerado um problema de saúde pública mundial, onde a prevalência é de aproximadamente 1% da população geral (ORECCHIO et al., 2014; RUBIO-TAPIA e MURRAY, 2010).

Quando a doença celíaca se manifesta, o sistema imunológico dos pacientes tende a confundir a gliadina do glúten com um perigoso invasor, produzindo assim anticorpos que agem no intestino delgado, atrofiando-o e causando severas lesões na mucosa intestinal. Isso ocorre devido à liberação de moléculas chamadas citocinas, que passam a destruir os vilos, minúsculas projeções que revestem a superfície do intestino delgado. Estes vilos são fundamentais por fornecerem a área de superfície necessária para a absorção de nutrientes no intestino e seu ingresso na corrente sanguínea (SCHAMNE, 2007). Na Figura 1 observa-se a diferença entre um intestino com vilosidades normais e um com vilosidades atrofiadas (celíaco).

O único tratamento eficaz para a doença celíaca é a restrição do glúten durante toda a vida, o que com o tempo permite a recuperação das mucosas intestinais. Dentre os cereais que são considerados naturalmente sem glúten, destacam-se o arroz, o milho e o sorgo (FURLÁN, PADILLA e CAMPDERRÓS 2015; GIUBERTI et al., 2015).

Em função da doença, os indivíduos celíacos são impossibilitados de consumir produtos que contenham trigo, centeio, cevada, aveia e malte, devido à presença do glúten (ARAÚJO et al., 2010; VELÁZQUEZ et al., 2011).

Figura 1- Mucosa intestinal de um indivíduo sadio e de um indivíduo celíaco.



Fonte: César et al., (2006).

3.2 Produtos de panificação isentos de glúten

Em virtude do dano causado à mucosa do intestino de portadores celíacos ao ingerirem produtos que contenham glúten, nos últimos anos foram realizadas diversas pesquisas para permitir o desenvolvimento de novos produtos livres de glúten voltados a este nicho específico, que é cada vez mais crescente (FIGUEIRA, 2010).

Segundo O'Shea, Arendt e Gallagher (2014) a busca por alternativas que desenvolvam produtos que apresentem potencial para desempenhar, mesmo que parcialmente, as propriedades viscoelásticas do glúten ainda é um desafio tecnológico, uma vez que a qualidade de produtos *gluten-free* ainda tende a ser inferior quando comparada aos produtos que contenham glúten. Dessa forma, produtos sem glúten tendem a apresentar baixo volume específico, crosta pálida, miolo seco e alta taxa de endurecimento (GALLAGHER, GORMLEY e ARENDT, 2003).

De uma forma geral, os celíacos costumam ingerir alimentos que naturalmente sejam isentos de glúten, mas também consomem alimentos elaborados a partir da substituição da farinha de trigo por farinhas livres de glúten, como por exemplo, pão, biscoito e macarrão. No entanto, ainda é complicado manter uma alimentação isenta de glúten, devido à dificuldade no acesso e disponibilidade de produtos sem glúten, em razão da pequena oferta, dos custos elevados e das prováveis contaminações de produtos por traços de glúten (LEE et al., 2007; SOLLID e KHOSLA, 2005).

De acordo com Ramos, Piemolini-Barreto e Sandri (2012), a elaboração de biscoitos, massas, pizzas e bolos sem glúten, que podem ser consumidos por pacientes

celíacos, geralmente são elaborados tendo como base os amidos puros, resultando em produtos com paladar seco e arenoso, além de precária qualidade alimentar. Pensando nisso, estes autores desenvolveram uma pré-mistura para bolo contendo em sua composição farinha de linhaça e farinha de arroz como substitutos da farinha de trigo, visando assim balancear as formulações, para originar bolos com características diferenciadas. Através de testes sensoriais, puderam concluir que os bolos formulados com a adição de farinha de linhaça e farinha de arroz obtiveram uma boa aceitação, representando uma alternativa de consumo para pessoas portadoras da doença celíacas ou para os adeptos de uma dieta isenta de glúten.

Embora as pesquisas voltadas para o desenvolvimento de produtos isentos de glúten tenham se concentrado cada vez mais na elaboração de pães, outros produtos também estão sendo alvo de estudos visando atender à população celíaca, tais como: macarrão (ZANDONADI et al., 2012; HEO et al., 2013; SUSANNA e PRABHASANKAR, 2013), bolos (SUMNU et al., 2010; GULARTE et al., 2012; GULARTE, GÓMEZ e ROSELL, 2012) biscoitos (TORBICA, HADNADEV e HADNADEV, 2012; HADNADEV, TORBICA e HADNADEV, 2013), entre outros.

3.3 Pão sem glúten

A intolerância ao glúten afeta cerca de 1% da população, como resultado, se torna necessário a demanda por produtos sem glúten de alta qualidade, tendo em vista que o único “remédio” conhecido para pacientes que possuam essa restrição alimentar é uma dieta isenta de glúten. Isso explica o interesse industrial e científico em métodos para substituir o glúten em uma vasta gama de produtos. O pão, por exemplo, por ser o produto de panificação mais consumido, é o principal objeto de estudo desta substituição (RIEMSDIJK et al., 2011).

A produção de pão sem glúten tem sido alvo de muitas pesquisas e ainda é considerada desafiadora do ponto de vista tecnológico, existindo inúmeros estudos acerca desta temática nos últimos anos (GALLAGHER, GORMLEY e ARENDT, 2004; MOORE et al., 2004; OSELLA et al., 2005; LAZARIDOU et al., 2007; MARCO e ROSELL, 2008; RENZETTI, BELLO e ARENDT, 2008; CLERICI, AIROLDI e EL-DASH, 2009; MEZAIZE et al., 2009; NUNES et al., 2009; ONYANGO et al., 2009; STORCK et al., 2009; DEMIRKESEN et al., 2010; RIEMSDIJK et al., 2011; RONDA e ROSS 2011; EVANGELHO et al., 2012; MATOS e ROSELL, 2012; SCIARINI et al., 2012; WITCZAK et al., 2012; ZIOBRO et al., 2012; DEMIRKESEN et al., 2013; STORCK et al., 2013; ORECCHIO et al., 2014). Além destes estudos, no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande, também vem sendo estudada a substituição da

farinha de trigo para elaboração de pães sem glúten. Figueira (2010) em seu trabalho produziu pão sem glúten enriquecido com *Spirulina platensis*, Vallejos (2013) estudou a vida útil e a influência de aditivos no envelhecimento de pães sem glúten elaborados com farinha de arroz e Selmo (2014), avaliou os efeitos da adição de metilcelulose, transglutaminase e *Spirulina platensis* nas características tecnológicas e nutricionais de pães sem glúten utilizando farinha de arroz.

A ausência de glúten tem impacto direto nas características do miolo e da crosta, do volume específico, bem como dos parâmetros de qualidade relacionados à textura e sabor. Pães sem glúten tendem a apresentar a viscosidade de sua massa muito semelhante à da massa de bolo (MERHDAD et al., 2014).

Para melhorar a qualidade tecnológica de pães sem glúten que não possuem em sua composição proteínas responsáveis pela elasticidade e extensibilidade da massa, ingredientes como hidrocolóides, enzimas e proteínas de diferentes fontes têm sido propostos como alternativas para aumentar a retenção de gás na massa e desenvolver uma estrutura semelhante à rede de glúten, o que consequentemente acarreta em pães com maior volume específico (FIGUEIRA, 2010; STORCK et al., 2013). Além disso, pesquisas apontam o uso de amidos de várias fontes, que concomitante com outros ingredientes buscam melhorar a aceitabilidade e aumentar a vida de prateleira dos produtos. A quantidade e o tipo de hidrocolóide utilizado promovem interações com o amido podendo alterar significativamente muitos parâmetros de qualidade do produto final (DEMIRKESEN, et al., 2013; MATTOS E ROSELL, 2012).

Segundo Clerici, Airolidi e El-Dash (2009) o pão sem glúten contendo em sua formulação farinhas amiláceas nativas de países em desenvolvimento além de ser uma alternativa de fonte energética para pacientes celíacos que apresentam intolerância permanente a gliadina e outras proteínas contidas em alimentos à base de trigo, aveia, cevada, centeio e triticale, pode representar a oferta de produtos de menor custo.

Nesse contexto, além do uso de amidos nativos na elaboração de pães sem glúten, existe também a possibilidade da modificação de amido, com o intuito de simular algumas propriedades do glúten. Os amidos modificados podem ser utilizados para substituir a farinha de trigo na indústria de panificação ao nível de 20%, sem que haja perda de qualidade do produto final. Sua adição além de influenciar na absorção de água e nos parâmetros reológicos da massa, permite melhorar características de textura, pela redução da retrogradação (ZIOBRO et al., 2012).

3.4 Envelhecimento de pães e retrogradação do amido

Produtos de panificação tendem a apresentar uma vida útil limitada em função do envelhecimento, também conhecido como “*staling*”. O processo de envelhecimento de pães é decorrente da retrogradação do amido, o que acarreta no aumento da firmeza do miolo, gerando um produto final mais duro e seco. O aumento da dureza do miolo tem relação direta com as mudanças na estrutura do pão, em função da redistribuição parcial de umidade, onde durante a retrogradação do amido ocorre a migração da umidade do centro do pão para as regiões externas. Esse fator explica o motivo pelo qual os pães ao envelhecerem tendem a apresentar o miolo seco e a casca “borrachenta” (GUTKOSKI e SANTOS, 2004; KARIM et al., 2000).

De acordo com Demirkesen et al., (2013) o envelhecimento de pães é um processo complexo que envolve inúmeras alterações físicas, químicas e sensoriais durante o armazenamento do produto, levando a grandes perdas econômicas devido à diminuição da aceitação pelo consumidor. Fatores como a retrogradação do amido, a redistribuição da umidade do centro para a crosta do pão, bem como a reorganização dos grânulos de amido na região amorfa tem sido relacionados com o endurecimento do pão, que é considerada a maior indicação de envelhecimento.

Segundo Osella et al., (2005) durante a panificação a estrutura cristalina do amido desaparece como consequência da gelatinização. Quando o gel de amido é resfriado, as moléculas de amilose tendem a se reassociar para gerar uma nova ordem cristalina, fenômeno conhecido como retrogradação. A retrogradação do amido em pães envolve não apenas a fração de amilopectina, mas também a de amilose. A recristalização da amilose ocorre rapidamente, em cerca de uma hora após o forneamento, durante o resfriamento, enquanto a amilopectina apresenta uma recristalização mais lenta. De acordo com os autores, que avaliaram a cristalinidade de pães sem glúten através de raios-X, a cristalinidade dos pães tende a aumentar durante a estocagem, o que evidencia o importante papel da amilopectina no envelhecimento dos pães.

Um fator que afeta de forma significativa a taxa de retrogradação do amido é a temperatura de estocagem. Com a diminuição da temperatura, a taxa de retrogradação aumenta, até uma região de taxa máxima, que, em pães, ocorre em torno de 4 °C. Por isso, o simples ato de congelar e descongelar um pão equivale à cerca de 24 horas de envelhecimento a 20 °C, isso porque o produto acaba passando duas vezes pela região de máxima retrogradação (durante o congelamento e o descongelamento). O efeito do ciclo

congelamento/descongelamento sobre o envelhecimento do pão será mais significativo quanto maior for tempo que o produto passar na faixa crítica de temperatura, ou seja, quanto mais lento for o congelamento/descongelamento (CAUVAIN, 1998; RUSSELL, 1985).

3.5 Pão congelado

O congelamento é um método de preservação empregado para retardar alterações na qualidade dos alimentos. Por este motivo, o mercado para produtos de panificação congelados tem crescido rapidamente e vem sendo estudado e aplicado em diversos países. No Brasil, esta tecnologia ainda é recente neste tipo de produto, e as pesquisas se concentram mais na produção de massas de pão congeladas (GUTKOSKI e SANTOS, 2004).

Segundo Almeida, E. (2011) as etapas de congelamento, estocagem congelada e descongelamento apresentam influência no envelhecimento do pão, devendo ser realizadas de maneira correta para que não acelerem este processo indesejável. O efeito do ciclo de congelamento/descongelamento no envelhecimento do pão se torna mais significativo quanto mais tempo o produto permanecer na temperatura crítica de envelhecimento, que se situa entre 0 °C e 5 °C.

Durante o congelamento de pães sob condições de temperatura controlada, ocorrem mudanças nas características do produto, como por exemplo, as alterações de sabor e aroma e a perda de umidade devido à retrogradação do amido, o que consequentemente aumenta a firmeza do miolo (VULICEVIC et al., 2004). Nesse contexto, a modificação de amido surge como uma alternativa para contornar esse problema, uma vez que algumas modificações químicas, como por exemplo, a fosfatação, melhora a estabilidade do amido frente a ciclos de congelamento/descongelamento (DANIEL et al., 2006).

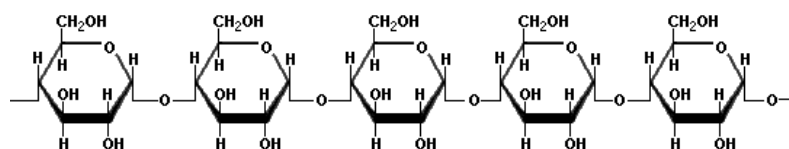
3.6 Amido

O amido é um biopolímero semi-cristalino, que serve como fonte de reserva de muitos vegetais, podendo ser encontrado em cereais, raízes, tubérculos, sementes e frutas. Os grânulos de amido podem variar em tamanho, forma, estrutura e composição química, dependendo de sua origem botânica, e são constituídos por moléculas de amilose e amilopectina, sendo que sua estrutura é dependente da maneira pela qual estas duas frações estão associadas e distribuídas (ZAVAREZE e DIAS, 2011).

A amilose (Figura 2) é uma molécula essencialmente linear composta por ligações α -1,4 nas unidades de D-glicose, apresentando grau de polimerização entre 500 e 2000

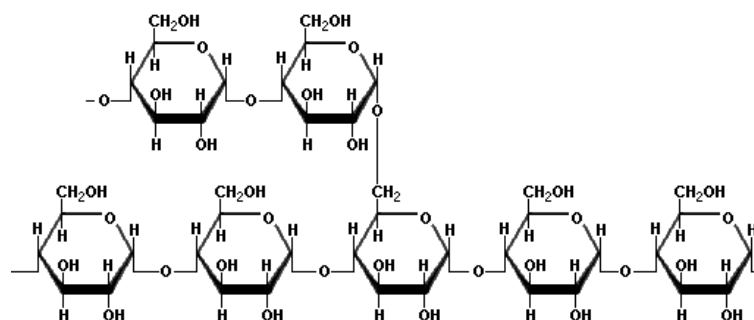
unidades de glicose e massa molecular média de $1,5 \times 10^5$ a 10^6 , enquanto que a amilopectina (Figura 3) é caracterizada pelo alto grau de ramificação, sendo a sua estrutura composta por unidades de glicose unidas por ligações do tipo α -1,4 na cadeia principal, mas com cerca de 5 a 6% de ligações α -1,6 nos seus pontos de ramificação. Esta apresenta grau de polimerização da ordem de 10^4 a 10^5 , massa molecular média de $0,5 \times 10^8$ a 10^9 , sendo comum a presença de 20 a 30 unidades de glicose na ramificação (POLESI, 2011, ROCHA, DEMIATE e FRANCO, 2008; ZAVAREZE e DIAS, 2012). A relação amilose/amilopectina varia em função da origem botânica do amido. São chamados de amidos cerosos os que contêm menos de 15% de amilose, normais os que apresentam de 20 a 35% e amidos com elevado teor de amilose aqueles que apresentarem mais que 40% de amilose (TESTER, KARKALAS e QI, 2004).

Figura 2- Estrutura da amilose.



Fonte: Zamora (2013).

Figura 3- Estrutura da amilopectina.



Fonte: Zamora (2013).

Segundo Pérez e Bertof (2010) os grânulos de amido estão organizados em regiões cristalinas e amorfas, que são dependentes da presença de macromoléculas lineares e ramificadas. As regiões cristalinas, que são as mais ordenadas, são formadas pela fração linear das moléculas de amilopectina. São essas regiões cristalinas que mantêm a estrutura do grânulo e controla seu comportamento na presença de água. A região amorfa é constituída pelas cadeias de amilose e também pelas regiões ramificadas da amilopectina.

O arroz está entre as cinco principais fontes comerciais de amido em âmbito mundial, juntamente com o milho, trigo, batata e mandioca. O amido chega a representar cerca de 90% do peso do grão de arroz branco (BAO et al., 2004).

O amido de arroz apresenta características especiais que ampliam as oportunidades para sua utilização e desenvolvimento no mercado, dentre elas podem ser citadas: o seu sabor suave e aspecto cremoso na sua forma gelatinizada, o pequeno tamanho dos seus grânulos (entre 3µm e 8 µm) comparado aos demais cereais e sua ampla faixa de teor de amilose, podendo variar entre 1 e 37% e ser classificado em função deles, sendo considerado de baixo teor de amilose (12-20%), de teor intermediário (20-25%), de alto teor (>25%) e com pouco teor ou isento de amilose, sendo denominado “ceroso” (BARTZ et al., 2012; ZAVAREZE e DIAS, 2012; ZHOU et al., 2002).

3.7 Modificações químicas de amido

O amido em sua forma nativa tem seu uso restrito na indústria devido a algumas propriedades indesejáveis, tais como: insolubilidade em água fria, instabilidade frente a ciclos de congelamento e descongelamento, alterações na viscosidade quando submetido ao cisalhamento mecânico e condições ácidas, baixa claridade de pasta e alta tendência a retrogradação. Estas características indesejáveis tem impulsionado o desenvolvimento de amidos modificados, que pode ser realizado por processos físicos, químicos, enzimáticos ou genéticos que visam proporcionar produtos amiláceos com determinada funcionalidade para utilização em diversos processos, podendo assim ampliar suas possibilidades de aplicação e aumentando sua valorização (EL HALAL et al., 2015; PEI-LING et al., 2012; SHAN-SHAN e GUO-QING, 2012).

Com a modificação de amidos houve uma evolução de novas tecnologias de processamento e tendências de mercado. Os produtos destas modificações se tornaram altamente funcionais e foram adaptados para criar uma vantagem competitiva em um produto diferenciado, melhorando a sua estética, garantindo a consistência esperada e estendendo a sua vida útil. A modificação de amido é um processo contínuo, pois há inúmeras possibilidades e um enorme mercado para as mais novas propriedades funcionais e de valor agregado resultantes dessas modificações (KAUR et al., 2012).

Os amidos modificados enzimática ou fisicamente podem ser considerados como amidos naturais e ser assim mencionados na lista de ingredientes, já os amidos modificados quimicamente não são considerados como aditivos alimentares, devendo ser mencionados na lista de ingredientes como amidos modificados. Portanto, a quantidade de amido modificado

nos alimentos por via física ou enzimática não é limitada pela legislação, sendo essa uma grande vantagem em comparação com a modificação química de amidos (BRASIL, 1997; KLEIN et al., 2013).

A modificação química promove alterações na estrutura das unidades de glicose das cadeias do amido sendo utilizada principalmente para melhorar as suas características de gelatinização e de cozimento e evitar retrogradação. Os amidos podem ser modificados por meio de hidrólise ácida, oxidação, eterificação, esterificação e ligações cruzadas, também conhecidas como “*cross-linking*”. Tais modificações tendem a alterar as propriedades funcionais de amidos, tais como a resistência às condições de processamento severas ou de armazenamento a baixas temperaturas. Amidos esterificados apresentam boa estabilidade em temperaturas de resfriamento e congelamento, alta clareza da pasta e boa solubilidade. As ligações cruzadas melhoram a textura e resistência à altas temperaturas dos amidos nativos. Além destes efeitos, produzem mudanças consideráveis na gelatinização e intumescimento dos grânulos de amido (KOO, LEE e LEE, 2010; MORIKAWA e NISHINARI, 2000).

Os amidos modificados apresentam mudanças na estrutura química de algumas das unidades glucopiranosídicas do polímero e têm suas propriedades físico-químicas significativamente alteradas, em comparação com o amido na sua forma nativa, porém essas alterações são dependentes do grau de substituição e do tipo de grupos funcionais introduzidos na molécula (LIN et al., 2011). Além destes fatores, a composição do amido, a concentração e o tipo de reagente utilizado, assim como as condições de reação, podem afetar a reatividade do amido durante a modificação (SINGH; KAUR e MCCARTHY, 2007).

Os amidos modificados caracterizam-se mediante parâmetros que são dependentes do tipo de derivado que está sendo produzido. O grau de substituição (GS), que caracteriza todos os amidos derivados, é a determinação do número médio (expresso em base molar) de grupos hidroxilas de cada unidade D-glucopiranosil que foi derivada. Sendo 3 o número máximo possível para o grau de substituição do amido, uma vez que três unidades hidroxilas estão potencialmente disponíveis (NABESHIMA e EL-DASH, 2004).

3.8 Fosfatação

A fosfatação é um método utilizado para a modificação do amido em que a repulsão entre cadeias de amido adjacentes causadas pela introdução de grupos fosfato carregados negativamente reduz as associações entre cadeias facilitando a hidratação do amido. Os grupamentos fosfato estão ligados covalentemente às moléculas de amilose e amilopectina e sua presença é um importante fator na variação das propriedades funcionais

dos amidos, incluindo a gelatinização e retrogradação (BATISTA, SILVA e LIBERATO, 2010).

Entre as vantagens da modificação através da fosfatação, está o aumento do poder de inchamento e solubilidade dos grânulos de amido, a redução da retrogradação e da temperatura de gelatinização, o aumento da claridade da pasta e a viscosidade do gel. Além disso, o amido fosfatado apresenta boa estabilidade frente a ciclos de congelamento/descongelamento devido ao baixo percentual de água perdida durante o armazenamento a baixas temperaturas, o que possibilita seu uso em produtos congelados (DANIEL et al., 2006; LIMBERGER, 2006).

A resistência de um amido a ciclos de congelamento e descongelamento é de suma importância para caracteriza-lo em relação a sua aplicabilidade em alimentos submetidos à refrigeração ou congelamento, visto que a liberação de água consequente do fenômeno conhecido como sinerése (em pastas ou géis) ou redistribuição da água (no caso de produtos de panificação) é prejudicial à qualidade do produto final (SILVA et al., 2006).

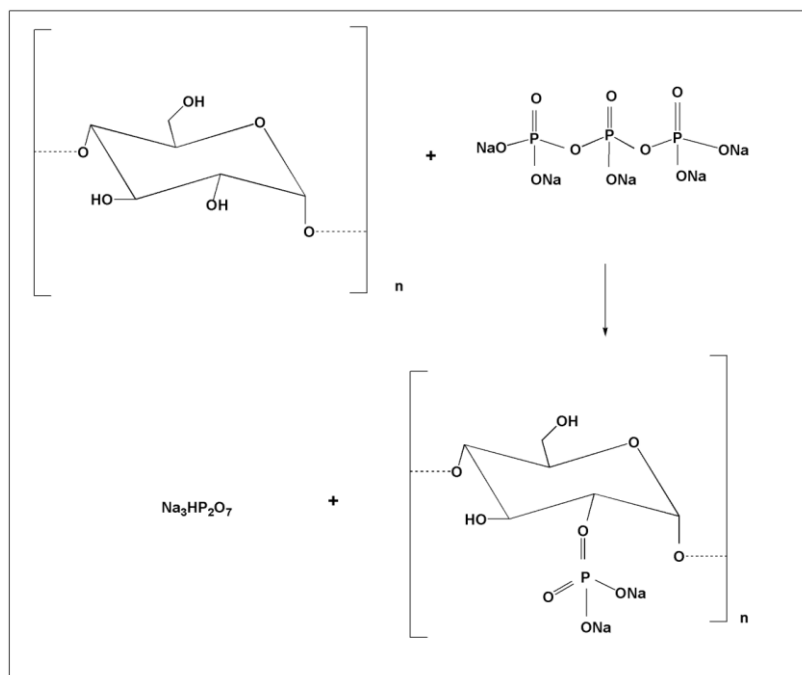
Segundo Jyothi et al., (2008), em alimentos os amidos fosfatados também agem como bons espessantes e estabilizantes de emulsão e são utilizados para melhorar as propriedades de pasta e as características de retenção de água. Segundo o mesmo autor, a fosfatação de amido é realizada pela reação da dispersão de amido em água com reagentes como mono ou di ortofosfatos de sódio, hexametáfosfato de sódio, tripolifosfato de sódio ou trimetáfosfato de sódio e é geralmente feita por aquecimento seco em temperaturas na faixa de 140-160 ° C.

De acordo com Clerici (1997), os amidos fosfatados são ésteres do ácido fosfórico e quando apenas uma hidroxila está envolvida na ligação fosfato-amido, o produto resultante é um monoéster. As propriedades dos ésteres sejam eles orgânicos ou inorgânicos, dependem não só dos grupos substituintes introduzidos na molécula do amido, mas também do grau de substituição, das condições de reação (pH, tempo, temperatura e concentração dos reagentes) e do tipo de amido a ser modificado.

Os fosfatos de amido são agrupados em duas classes: amido monofosfato e amido di e trifosfato (ligação cruzada). Os fosfatos monoésteres são tradicionalmente preparados por reação de amido com tripolifosfato de sódio ou ortofosfato de sódio sob alta temperatura (150-160 °C) e pH menor que 7,0. Em meios básicos as reações de ligação cruzada são aceleradas produzindo fosfatos diésteres ou amido difosfato (NABESHIMA e EL-DASH, 2004; SITOBY et al., 2000; STAHL et al., 2007).

Um dos tipos de modificação química mais utilizada com amidos nativos é a fosfatação utilizando tripolifosfato de sódio (TPS), por ser um sal relativamente barato, pela facilidade de execução do processo e pela produção de pastas com boa claridade (BATISTA, SILVA e LIBERATO, 2010). A Figura 4 representa o mecanismo da fosfatação do amido com o reagente tripolifosfato de sódio.

Figura 4- Fosfatação do amido com tripolifosfato de sódio.



Fonte: Oliveira (2012).

Segundo a norma brasileira, através da resolução (RDC) nº 234/2002 da agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os teores de fósforo residual em amidos monoéster fosfato (ex: esterificação com tripolifosfato de sódio) devem seguir a recomendação do Codex Alimentarius, que preconiza teor de fósforo residual de no máximo 0,4%, exceto para amidos de batata ou trigo onde é permitido teores de até 0,5%. (BRASIL, 2002; FAO, 2006).

Durante a modificação por fosfatação, os sais de fósforo adicionados não se ligam em sua totalidade ao amido. Portanto, para que o amido fosfatado não se torne impróprio para o uso em alimentos pelo alto teor de fósforo e para remover os sais de fósforo adicionados que por ventura não tenham se ligado ao amido, após a modificação por fosfatação, o amido deve ser submetido ao processo de diálise, que remove os sais de fósforo livres que não alteram as características reológicas do amido (LIMBERGER, 2006).

3.9 Farinha de arroz

Durante o processo de seleção dos grãos de arroz na indústria de beneficiamento, são gerados subprodutos como a casca, o farelo e os grãos quebrados. Estes grãos quebrados após serem submetidos ao processo de peneiramento e moagem resultam na farinha de arroz (FIGUEIRA, 2010; VALLEJOS, 2013). Devido a algumas características da farinha de arroz, como sabor suave, a atrativa cor branca e ausência de glúten tornam a mesma um ingrediente atrativo para utilização em produtos de alto valor agregado. Além disso, devido à baixa alergenicidade de suas proteínas, a farinha de arroz pode ser usada inclusive por pacientes celíacos, que apresentam intolerância às proteínas do trigo, aveia, centeio e cevada (BRYANT et al., 2001; CLERICI e EL-DASH, 2008; KADAN, BRYANT e PEPPERMAN, 2003; LIMBERGER et al., 2008).

Segundo Kringel et al., (2012) e Moura et al., (2012), os grãos quebrados de arroz apresentam composição química similar aos grãos inteiros, desta forma, pode-se inferir que a farinha de arroz é uma fonte rica de amido, podendo ser explorada de forma mais efetiva na indústria de alimentos através de produtos com características diferenciadas atendendo nichos específicos de mercado, o que aumentaria o seu valor agregado.

A farinha de arroz é considerada uma das melhores farinhas de grãos de cereais para pacientes portadores da doença celíaca. O arroz possui um elevado teor de lisina quando comparado a outros cereais, e sua fração de glutelina apresenta um perfil mais equilibrado do aminoácido do que prolaminas de trigo, que são deficientes em lisina e triptofano (TAVARES, 2010). Além disso, a produção de farinha de arroz, visando o desenvolvimento de produtos alimentícios, surge como uma alternativa de mercado para as indústrias, apresentando o potencial de inovação, inserção e crescimento do setor arrozeiro (PEREIRA, 2011).

3.10 Utilização da farinha de arroz em produtos de panificação

De acordo com Moura et al., (2012), a área em que a farinha de arroz tem sido mais avaliada e utilizada é a de produtos sem glúten, onde ela tem demonstrado potencial para substituição da farinha de trigo. Entretanto, para que ocorra essa substituição, são necessárias algumas adequações no processamento.

Segundo Marco e Rosell (2008) o arroz é o cereal mais adequado para elaboração de produtos *gluten-free*. No entanto, ele não atende a todos os requisitos necessários para o processamento destes produtos uma vez que as suas proteínas não são capazes de desenvolver

a rede viscoelástica de glúten, que permite reter o CO₂ produzido durante o processo de fermentação. Devido a isso, vem sendo proposto a utilização de diferentes agentes para melhorar as características do produto final, como por exemplo, gomas e enzimas. Além da adição destes componentes, também é possível trabalhar com a modificação da farinha de arroz, a fim de obter características tecnológicas desejáveis nos produtos sem glúten.

Diversos autores têm estudado a substituição, seja ela parcial ou total, da farinha de trigo pela farinha de arroz, visando principalmente a produção de pão sem glúten. Segundo Vallejos (2013) e Figueira (2010), a fim de melhorar a qualidade dos produtos de panificação elaborados com farinha de arroz, podem ser adicionados na formulação alguns agentes estruturantes para conferir maior estabilidade aos produtos durante a fermentação ou também se pode recorrer à combinação da farinha de arroz com farinhas e amidos à base de outros cereais e tubérculos. Alguns destes estudos, utilizando farinha de arroz para produção de pão sem glúten, bem como os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 1.

Segundo Demirkesen et al., (2010) quando se utilizam gomas são obtidos pães sem glúten elaborados com farinhas de arroz com melhores resultados nas propriedades reológicas, de acordo com os autores, a presença de goma na formulação melhora a estrutura da massa e favorece a obtenção de valores mais efetivos em relação ao volume específico e à firmeza de pães.

De acordo com Mossmann (2012), na fabricação de biscoitos não fermentados e macarrão, pode-se substituir totalmente a farinha de trigo pela farinha de arroz, já no caso de bolos e pães o ideal é que essa substituição represente no máximo 30%. Porém mesmo em produtos como biscoitos e macarrão, a farinha de arroz não confere a elasticidade desejável da massa, devido à sua ausência de glúten, sendo necessária a adição de outros ingredientes como melhoradores.

Tabela 1- Estudos realizados utilizando farinha de arroz no desenvolvimento de pão sem glúten.

Trabalho desenvolvido	Resultados	Referência
Estudo da vida útil de pão sem glúten: Avaliação e efeito de aditivos	Pão com polisorbato 80 apresentou maior vida útil maior volume específico, menor dureza e maior velocidade de endurecimento.	Vallejos (2013)
Efeitos de modificações fosfatada, inter cruzada e ácida durante a gelatinização por extrusão da farinha de arroz e sua influência em pão sem glúten.	Pães obtidos com as diferentes farinhas pré-gelatinizadas apresentaram coloração de crosta e miolo próximos ao pão de trigo, porém com volumes baixos.	Clerici (1997)
Pão de forma sem glúten à base de farinha de arroz.	Produto com aparência, textura e aroma similares ao produto à base de farinha de trigo, necessita-se melhorar a firmeza e o sabor ao longo da vida útil.	Almeida, O. (2011)
Propriedades reológicas de formulações de pão sem glúten.	A adição de gomas e emulsificantes melhorou significativamente a firmeza e volume específico dos pães sem glúten.	Demirkesen, et al.,(2010)
Avaliação sensorial, mecânica e microscópica de envelhecimento em pães com baixo conteúdo de proteína e pães sem glúten.	Pão sem glúten foi o que teve maior resistência mecânica, melhor retenção de umidade e melhores escores durante o envelhecimento.	Ahlborn et al., (2005)
Características tecnológicas de pães elaborados com farinha de arroz e transglutaminase	A adição da enzima aumentou o volume específico e adesividade dos pães e diminuiu a firmeza.	Storck et al., (2009)

3.11 Principais ingredientes utilizados em panificação com farinha de trigo

A maioria dos produtos destinados à panificação são compostos por ingredientes que desempenham funções específicas no processo de formação da massa, sendo que a maior ou menor importância desses ingredientes está associada à quantidade adicionada na massa e o tipo de produto a ser desenvolvido. As massas que se destinam a fabricação de pão são geralmente elaboradas com ingredientes básicos, como farinha de trigo, água, sal e fermento. No entanto, outros componentes podem ser adicionados em menor quantidade para melhorar as características da massa durante o processamento. Estes componentes são: gorduras vegetais, emulsificantes, agentes oxidantes e enzimas (BORTOLOTTI, 2009; VALLEJOS, 2013).

3.11.1 Farinha

A farinha constitui o ingrediente indispensável para obtenção do pão, conferindo estrutura à massa, sendo a farinha de trigo a mais utilizada em panificação em virtude de apresentar em sua composição as proteínas gliadina e glutenina, capazes de formar a rede de glúten responsável pela retenção do dióxido de carbono produzido durante a fermentação (GOESAERT et al., 2005; FIGUEIRA, 2010). A dificuldade em substituir o trigo na elaboração de pães justifica-se pelo fato de ser o único cereal que apresenta estas frações de proteínas em proporções adequadas para formar a rede de glúten durante a obtenção da massa (SELMO, 2014).

3.11.2 Água

A água também é um ingrediente fundamental na produção de pão, dentre as suas funções, podem ser citadas: dissolução dos ingredientes sólidos, hidratação das proteínas da farinha de trigo tornando possível a formação da rede de glúten, determinação da consistência final da massa e condução e controle da temperatura da massa (BORTOLOTTI, 2009; FIGUEIRA, 2010).

Além disso, a água desempenha uma função muito importante no processo de gelatinização do amido, o que contribui para a elasticidade e textura do pão. Em pães sem glúten, por ser adicionada uma maior quantidade de água, a massa é semelhante a uma massa de bolo, sendo mais cremosa que a produzida com farinha de trigo (CAUVAIN, 2009).

3.11.3 Fermento

A principal função do fermento é converter os açúcares fermentáveis da massa, produzindo etanol e gás carbônico, que é responsável pelo crescimento do pão. Além disso, o fermento influencia as propriedades reológicas da massa, de forma a torná-la mais elástica e porosa (VALLEJOS, 2013).

3.11.4 Sal

A principal função do sal na panificação é realçar o sabor do produto final, além disso, o sal exerce outras funções, tais como: fortificar o glúten, fazendo com que o gás produzido na fermentação seja retido, branquear o miolo dos pães, controlar a fermentação e o tempo de mistura, controlar a ação das enzimas, amilases e proteases, facilitar o manuseio da massa, além de oferecer ação bactericida (SILVA, YONAMINE e MITSUIKI, 2003).

3.11.5 Açúcar

Dentre as funções do açúcar na formulação de pães, destacam-se as seguintes : servir como fonte de carboidratos fermentáveis para as leveduras , contribuir para a coloração, sabor e aroma do pão assado, melhorar a conservação do pão por permitir uma melhor retenção de umidade o que conseqüentemente retarda o processo de endurecimento do pão (SELMO, 2014).

3.12 Etapas do processamento de pão

No processo de panificação as etapas podem variar dependendo do tipo de pão que se deseja produzir, porém, independente do pão são necessárias pelo menos três etapas básicas: a mistura, a fermentação e o forneamento.

Em pães elaborados com farinha de trigo, a mistura tem como objetivo a homogeneização dos ingredientes, propiciar um trabalho mecânico sobre a massa possibilitando o desenvolvimento do glúten formado pela hidratação das proteínas da farinha até que se obtenha uma massa com propriedades viscoelásticas apropriadas (GUERREIRO, 2006). Em pães sem glúten, a etapa de mistura tem como objetivos homogeneizar os ingredientes, dispersar e hidratar de maneira uniforme todos os componentes da massa, além de contribuir para a incorporação de ar (SELMO, 2014).

A fermentação em pães contendo glúten é realizada principalmente para produzir gás carbônico, complementar o desenvolvimento do glúten, produzir sabor e aroma na massa

do pão, além de contribuir para sua boa conservação (AQUARONE et al., 2001). No caso dos pães isentos de glúten, a fermentação tem como funções permitir uma boa expansão e aeração da massa a fim de contribuir para a obtenção de um pão com volume apropriado (SELMO, 2014).

Durante o assamento, independente do tipo de do pão, ocorrem diversas mudanças físicas, químicas e bioquímicas, tais como: expansão do volume, evaporação da água, desnaturação proteica, gelatinização do amido, ação/inativação enzimática e produção de cor e aroma (SABLANI; BAIK e MARCOTTE, 2002)

4. MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi iniciado com a fosfatação da farinha de arroz, e após avaliou-se a sua aplicação em pão sem glúten submetido ao armazenamento congelado e ao armazenamento a temperatura controlada de 21°C.

4.1 Material

A matéria-prima utilizada para a realização da fosfatação e a elaboração do pão foi a farinha de arroz fornecida pela Cerealle Indústria e Comércio de Cereais Ltda, localizada na cidade de Pelotas, RS. A farinha de trigo utilizada foi fornecida pelo moinho Galópolis, da cidade de Rio Grande, RS.

O reagente Tripolifosfato de Sódio de grau alimentício e o ácido ascórbico adquiridos foram da marca Synth.

O hidrocolóide metilcelulose (MC) Methocel A4M[®] foi fornecido pela Tovani Benzaquen, a enzima transglutaminase (TGase) Activa WM[®] pela Ajinomoto Co e a amilose padrão foi fornecida pela Sigma Aldrich. Os ingredientes como farinha de trigo, fermento biológico seco, açúcar, sal e óleo vegetal foram adquiridos no comércio local.

4.2 Infraestrutura

A modificação da farinha de arroz e a elaboração dos pães sem glúten foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Escola de Química de Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande.

4.3 Métodos

4.3.1 Fosfatação

A fosfatação foi realizada conforme metodologia descrita por Paschall (1964), com modificações feitas a partir de testes preliminares realizados por Kringel et al., (2012). Inicialmente, foram preparados 167 mL de solução de tripolifosfato de sódio na concentração de 7,54% ajustando-se o pH para 5,5 com HCl 1mol/L, sendo em seguida adicionados 100 g de farinha de arroz (base seca) e agitados em agitador magnético durante 10 min., centrifugados a 800 x *g* durante 10 min. e o precipitado, seco em estufa com circulação forçada de ar a 50°C±2°C por 48 h. Depois disso, o resíduo foi moído em moinho de facas e colocado em estufa a 65°C±2 °C por 90 min. Em seguida, disposto em cápsulas de alumínio e

transferido para uma estufa estacionária a $155^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 20 min. Após o resfriamento, foram adicionados 100 mL de etanol 70%, sendo as amostras agitadas manualmente e centrifugadas a $2200 \times g$ por 10 min., repetindo-se essa operação três vezes, descartando-se o sobrenadante e transferindo o precipitado resultante para bandejas de alumínio, para posterior secagem em estufa a $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

Após o processo de fosfatação realizou-se o processo de diálise, necessário para remover os sais de fósforo não ligados ao amido, segundo processo descrito por Limberguer (2006). Uma suspensão a 10% (p/v) de farinha fosfatada foi colocada em sacos específicos para diálise com porosidade de 12 KDa e submersas em água destilada por um período de 24 h, sendo a água trocada a cada 2 h. Após, a água foi removida e a farinha úmida colocada em bandejas de alumínio, seca em estufa de ar forçado a $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e pulverizada até granulometria de 150 μm . Realizado o processo de diálise, as amostras de farinha de arroz fosfatada foram armazenadas em recipientes hermeticamente fechados, sob refrigeração.

4.3.2 Caracterização química da farinha de arroz nativa e modificada por fosfatação

Na farinha de arroz nativa e na modificada por fosfatação foram realizadas as seguintes análises:

- a) **Umidade:** determinada de acordo com a AACC (2000), método n°44-15A.
- b) **Cinzas:** determinada de acordo com a AACC (2000), método n° 08-01.
- c) **Proteína:** determinada de acordo com o método de Kjeldahl, AACC (2000), método n° 46-13.
- d) **Lipídios:** determinados pelo método de Soxhlet, AACC (2000), método n° 30-20, utilizando éter de petróleo.
- e) **Carboidratos:** O teor de carboidratos totais foi estimado por diferença.
- f) **Amilose:** determinada conforme metodologia descrita por Martinez e Cuevas (1989), com algumas adaptações.

Uma amostra de 100 mg foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, acrescentando-se 1 mL de etanol 95% e 9 mL de solução de NaOH 1mol/L, sendo deixada durante a noite, e em seguida completando-se o volume com água destilada. De cada amostra foi retirada uma alíquota de 5 mL, posteriormente transferida para um balão volumétrico de 100 mL, em que previamente foi adicionado 1 mL de ácido acético 1mol/L e 2 mL de solução de iodo 2% (p/v) preparada três horas antes da análise, completando-se então o volume de cada balão volumétrico com água destilada para posterior leitura de absorbância em

espectrofotômetro a 620 nm, após 30 min. de descanso das amostras em ambiente sem iluminação.

Para a construção da curva padrão, foi utilizada amilose pura na faixa de 0,005 a 0,03 mg/mL, submetida ao mesmo procedimento utilizado para leitura das amostras de farinha de arroz. A leitura de absorbância foi realizada em espectrofotômetro a 620 nm.

g) **Determinação do teor de fósforo e grau de substituição:** A determinação do teor de fósforo das amostras foi realizada segundo a metodologia descrita por Smith e Caruso (1964). Para a análise de fósforo das amostras, foram tomadas 5 g de amostra em base seca em cadinho de porcelana, adicionando 2,5 mL de acetato de zinco 10% uniformemente sobre a amostra, evaporando-se a mesma em chapa quente até carbonizar, e levando-a a mufla a 550°C por 2 h. Após retirar da mufla, foi aguardado o tempo suficiente para esfriamento da amostra e adicionou-se 0,75 mL de ácido nítrico 29%. Novamente a amostra foi evaporada em chapa quente e levada à mufla por mais 30 min.

Em seguida as partes laterais do cadinho foram lavadas com 2,5 mL de ácido nítrico 29% e 3,75 mL de água, cobrindo-se em seguida o cadinho com vidro de relógio para posterior aquecimento em banho maria por 10 min. Após, o conteúdo do cadinho foi filtrado em papel Whatman diretamente em balão volumétrico de 250 mL, sendo o material transferido com o auxílio de quatro porções de 2,5 mL de água destilada, completando-se em seguida o volume do balão.

Para a leitura em espectrofotômetro, foi preparado um balão contendo 25 mL da amostra anteriormente filtrada, 10 mL de ácido nítrico 29%, 10 mL de vanadato de amônio 0,25% e 10 mL de molibdato de amônio 5%, completando-se o volume para 100 mL. Aguardaram-se aproximadamente 10 min., realizando em seguida a leitura a 460 nm.

Para realizar a curva padrão utilizou-se fosfato de potássio monobásico anidro na faixa de 0,005 a 0,03 mg/mL. Na sequência, foi adicionado ao tubo 10 mL de ácido nítrico 29%, 10 mL de vanadato de amônio 0,25% e 10 mL de molibdato de amônio 5%, completando-se o volume com água destilada. Após, aguardou-se aproximadamente 10 min., realizando em seguida a leitura em espectrofotômetro a 460 nm. A curva de calibração foi obtida através da plotagem da absorbância x teor de fósforo (mg/100ml).

O grau de substituição foi determinado pela seguinte equação:

$$GS = 162P / (3100 - 124P)$$

Equação (1)

Onde GS corresponde ao grau de substituição e P ao teor de fósforo.

4.3.3 Características reológicas e térmicas da farinha de arroz nativa e modificada

4.3.3.1 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade foram determinados nas temperaturas de 50, 70 e 90°C, baseado no método descrito por Leach et al. (1959), com modificações. Inicialmente foram pesados 200 mg da amostra, em base seca, em tubo de centrífuga de 50 mL, adicionou-se 20 mL de água destilada, colocando-o em banho-maria mantido sob agitação mecânica a 100 rpm. Após 30 min. de aquecimento, o tubo foi centrifugado a 2200 x g por 15 min. para a separação das fases. O sobrenadante foi coletado e seco em estufa a 105°C até massa constante para a quantificação da fração solúvel, sendo o resultado expresso em %, e os tubos em presença dos sólidos foram pesados para determinar o poder de inchamento.

Após seca, foi determinada a massa da cápsula que continha o sobrenadante para calcular a solubilidade da amostra de farinha de arroz, através da equação:

$$\% \text{ de solúveis (em base seca)} = (\text{massa do resíduo seco} \times 100) / \text{massa da amostra em base seca.}$$

Equação (2)

Para obter o poder de inchamento, foi tomada a massa do tubo de centrífuga contendo o gel de amido para determinar o peso dos grânulos inchados. O poder de inchamento foi calculado através da seguinte equação:

$$\text{Poder de inchamento} = (\text{massa do gel sedimentado} \times 100) / [\text{massa da amostra em base seca} \times (100 - \% \text{ de solúveis em base seca})]$$

Equação (3)

4.3.3.2 Determinação das propriedades viscoamilográficas

As propriedades viscoamilográficas, também chamadas propriedades de pasta, das amostras de farinha de arroz fosfatada e nativa foram determinadas usando um Visco Analisador Rápido (RVA), segundo método 76-21 (AACC, 2000). Foram avaliados os seguintes parâmetros: temperatura de início de formação de pasta, viscosidade de pico, quebra de viscosidade, viscosidade final e tendência à retrogradação. A análise foi realizada em

triplicata e os resultados expressos em °C para a temperatura de pasta e em cP para os demais parâmetros.

4.3.3.3 Determinação da força de gel

Foram preparados géis a 10% (p/v), aquecidos por 30 min. a 95°C em banho-maria e estocados a 7 °C em refrigerador por 24 h para determinação da força do gel. Antes da análise, as amostras foram mantidas a temperatura ambiente por 1 h para estabelecer o equilíbrio térmico. A textura foi determinada utilizando-se probe cilíndrico P/10 do Texturômetro *Stable Micro Systems*. Os parâmetros utilizados foram os propostos por Bourne (1978), sendo: velocidade de pré-teste, teste e pós-teste de 5,0, 1,0 e 1,0 mm.s⁻¹, respectivamente, distância de penetração na amostra de 10 mm e limiar mínimo de detecção de 0,05 N.

4.3.3.4 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas das amostras foram determinadas utilizando-se calorímetro diferencial de varredura (DSC, TA-60WS, Shimadzu, Kyoto, Japão), empregando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, varrendo em uma faixa de temperatura de 30 a 120°C. Os valores de temperatura inicial (To), temperatura de pico (Tp) e temperatura final de gelatinização (Tf), bem como os valores de entalpia (ΔH) foram obtidos a partir dos termogramas das amostras analisadas utilizando o *Universal Analyzer TA Software*.

4.3.3.5 Sinérese das pastas

A determinação da sinérese das pastas de farinha de arroz durante armazenamento sob congelamento foi realizada conforme descrito por Limberger (2006), sendo avaliada pela quantidade de água liberada da pasta de farinha de arroz contendo 14 g de farinha de arroz (em base seca) e 150 g de água, gelatinizada a 90°C em placa de aquecimento durante 15 min. As pastas obtidas foram congeladas sob duas diferentes temperaturas de congelamento: congelamento e armazenamento a -18°C, em *freezer* convencional (congelamento A), e congelamento a -37°C por 24 h em *ultra-freezer*, e armazenamento a -18°C em *freezer* convencional (congelamento B)

Ambas as pastas foram acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados para evitar a evaporação da água, durante um período de sete dias. Antes de serem analisadas, as pastas permaneceram por 1 hora à temperatura ambiente para estabelecer o equilíbrio

térmico. A porcentagem de sinérese foi determinada pela perda de peso das amostras após o armazenamento congelado, sendo relacionados com a massa inicial das pastas.

4.4 Aplicação da farinha de arroz fosfatada em pão sem glúten armazenado sob congelamento e a temperatura de 21°C

4.4.1 Elaboração dos pães

Foram elaborados pães padrão utilizando farinha de arroz nativa e pães utilizando a farinha de arroz modificada. A formulação e a elaboração dos pães de arroz foi a mesma, sendo modificada apenas o tipo de farinha a ser utilizada. A formulação básica dos pães de arroz está apresentada na Tabela 2. Esta formulação foi baseada na melhor formulação encontrada por Figueira (2010) e Vallejos (2013) que estudaram diferentes formulações de pão sem glúten.

Tabela 2- Formulação dos pães sem glúten.

Ingredientes	Quantidade (%)*
Farinha de arroz	100
Açúcar	5
Sal	2
Fermento biológico seco	2
Óleo de soja	2
Ácido ascórbico	0,009
Água	120
Metilcelulose	2
Transglutaminase	0,5

Fonte: adaptado de Figueira (2010) e Vallejos (2013). * % de ingredientes calculados com base à farinha de arroz.

Para elaboração dos pães de farinha de arroz, primeiramente foram obtidas as massas da enzima transglutaminase, da metilcelulose e do ácido ascórbico em balança analítica, a água medida em proveta e os demais ingredientes tiveram suas massas determinadas em balança de precisão.

Após, os ingredientes secos foram misturados em batedeira planetária por 1 min. em velocidade média, na sequência adicionados o óleo e a água e misturados por 8 min. na

mesma velocidade. A massa obtida da mistura foi levada a estufa a 30°C por 60 min. para que ocorresse a primeira fermentação. Passado o tempo necessário para a primeira fermentação, a massa foi misturada e dividida em porções de 80 g colocadas em formas previamente untadas sendo estas levadas novamente à estufa por mais 55 minutos para uma segunda fermentação. Em seguida, realizou-se o assamento das massas a 200 °C por 20 min. em forno elétrico, sendo alternado o fornecimento de aquecimento inferior e superior. Após assados, os pães foram retirados do forno e permaneceram a temperatura ambiente por 1 h para o seu resfriamento, para serem analisados posteriormente.

4.4.2 Caracterização tecnológica dos pães

4.4.2.1 Volume específico

O volume específico (VE) (mL.g^{-1}) dos pães foi obtido pela razão entre o volume aparente (mL) e a massa do pão (g) após assado e resfriado. O volume aparente foi determinado pelo método de deslocamento de sementes de painço, medindo-se o volume de sementes deslocadas em uma proveta (PIZZINATTO e CAMPAGNOLLI, 1993).

4.4.2.2 Determinação das características tecnológicas pela planilha de El-Dash

As características internas e externas dos pães foram avaliadas segundo a planilha de El-Dash (1978) que atribui uma pontuação aos pães, com valor máximo de 100 pontos distribuídos nos parâmetros volume ($\text{VE} \times 3,33$), cor da crosta, quebra, simetria, características da crosta, cor do miolo, estrutura da célula do miolo, textura do miolo, aroma e sabor.

4.4.2.3 Determinação da dureza do miolo

Para verificar a dureza do miolo dos pães foram realizadas análises de dureza do miolo no analisador de textura TAXT2, utilizando o software *Exponent* da Stable Micro System.

Realizou-se o teste segundo metodologia da AACC (74-09.01) que consiste em colocar uma fatia de pão de 2,5 cm de espessura no centro da plataforma do texturômetro e comprimí-la com um probe cilíndrico de 3,6 cm de diâmetro nas seguintes condições de trabalho: velocidade de pré-teste: 1,0 mm/s; velocidade de teste: 1,7 mm/s; velocidade de pós-teste: 10,0 mm/s; compressão: 40% e força de disparo: 5 g.

4.4.2.4 Cor do miolo e da crosta dos pães

As análises de cor foram determinadas no miolo dos pães, em colorímetro Minolta®, modelo CR400, seguindo o sistema de cor no espaço $L^*a^*b^*$ ou CIELab, definido pela CIE (Comissão Internacional de Iluminação) em 1976, avaliando os valores L^* (luminosidade), a^* e b^* (coordenadas de cromaticidade).

4.4.3 Estabilidade dos pães ao armazenamento.

Inicialmente, foi estudado o tempo necessário para congelar os pães, avaliando de 30 em 30 min. a temperatura atingida no seu centro, bem como o tempo necessário para descongelá-los, onde em uma sala com temperatura controlada de 21°C com auxílio de um termômetro a temperatura no centro do pão era avaliada até que nele fosse atingida a temperatura de 21°C. Sendo assim, através desses estudos, ficou determinado que o pão levaria 2 h para ser congelado antes de ser armazenado em sacos de polietileno de baixa densidade e 3 h para descongelar em sala com temperatura controlada de 21°C a fim de estabelecer o equilíbrio térmico antes das análises. Esses tempos foram respeitados durante todo o estudo da estabilidade para evitar qualquer tipo de interferência.

A avaliação da estabilidade dos pães frente ao armazenamento foi realizada da seguinte maneira: foram produzidos pães com a farinha de arroz nativa e pães com a farinha de arroz fosfatada, além destes, foram produzidos pães com farinha de trigo para fins de comparação em algumas análises. Todos os pães foram embalados em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade. A formulação dos pães de trigo está apresentada na Tabela 3, e sua elaboração descrita na sequência.

Todos os pães foram avaliados em duas condições; em ambiente com temperatura controlada de 21°C e com temperatura de congelamento de -24°C. Foram realizadas análises de umidade do miolo e da crosta, capacidade de hidratação do miolo e textura, no dia da produção dos pães e em períodos de 3 e 6 dias para avaliar o comportamento dos pães armazenados à temperatura de 21 °C e de 7, 14, 21 e 30 dias, para avaliar o comportamento dos pães submetidos ao armazenamento congelado a -24°C.

Na Tabela 3 está apresentada a formulação utilizada para a elaboração dos pães de trigo.

Tabela 3- Formulação dos pães de trigo.

Ingredientes	Quantidade (%)*
Farinha de trigo	100
Açúcar	5
Sal	2
Fermento biológico seco	1,5
Gordura vegetal hidrogenada	3
Ácido ascórbico	0,009
Água	60

Fonte: Adaptado de Camargo e Ciacco (1980). * % de ingredientes calculados com base à farinha de trigo.

Após pesados os ingredientes, adicionou-se o fermento, 5 g de açúcar e uma pequena quantidade de água em um recipiente de vidro, deixando-o em descanso para ativação do fermento.

Em seguida, misturaram-se os ingredientes secos durante 1 min. em batedeira planetária, em velocidade média, adicionando em seguida a água, a gordura e o fermento previamente ativado, sendo então misturados com os demais ingredientes durante 6 min., até o completo desenvolvimento da rede de glúten. A massa permaneceu em descanso por 10 min., para estabelecer e estabilizar as ligações do glúten. Após este descanso, a massa foi então dividida em porções de 80 g sendo então realizado o boleamento e a moldagem das porções de massa, que foram colocadas em formas previamente untadas. Na sequência, as massas enformadas foram levadas à fermentação em estufa a 30°C por 90 min., e em seguida assadas em forno elétrico a 200°C por 20 min. Nos primeiros 10 min. de forneamento foram fornecidos aquecimento inferior e nos 10 min. restantes, aquecimento superior. Após assados, os pães foram retirados do forno, e resfriados a temperatura ambiente por aproximadamente 1 h.

4.4.3.1 Umidade do miolo e da crosta

Para avaliar o comportamento do conteúdo de água dos pães durante o seu envelhecimento durante o armazenamento congelado foi realizada a análise de umidade da

crosta e do miolo separadamente, sendo ambas determinadas de acordo com a AACCC (2000), método n° 44-15A.

4.4.3.2 Capacidade de hidratação do miolo

A análise de capacidade de hidratação do miolo foi realizada segundo metodologia descrita por Martin, Zeleznack e Hoseney (1991), da seguinte maneira: 12,5 g de miolo triturado foram suspensos em 75 mL de água agitados por 100 rpm em shaker e após, centrifugados a 1400 x *g* durante 20 minutos. A capacidade de hidratação foi determinada como a massa (g) do sedimento úmido por grama de miolo de pão (base seca).

4.4.3.3 Velocidade de endurecimento

A velocidade de endurecimento (g/dia) foi determinada como a diferença entre a dureza final e a inicial do miolo dividida pelo tempo de armazenamento.

4.4.4 Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os resultados obtidos nas análises foram tratados estatisticamente utilizando análise de variância (ANOVA) e comparados através do teste de Tukey ($p \leq 0,05$), empregando o programa *Statistica 5.0*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química da farinha de arroz nativa e modificada por fosfatação

A Tabela 4 apresenta a composição proximal da farinha de arroz nativa e da farinha de arroz modificada por fosfatação.

Tabela 4- Composição proximal das farinhas de arroz nativa e fosfatada.

Farinha de arroz	Umidade (%)	Cinzas* (%)	Proteínas* (%)	Lipídeos* (%)	Carboidratos** (%)
Nativa	10,46 ^a ±0,04	0,61 ^a ±0,02	7,35 ^a ±0,23	0,96 ^b ±0,06	80,9
Fosfatada	10,86 ^b ±0,02	0,81 ^b ±0,06	7,65 ^a ±0,32	0,27 ^a ±0,02	80,4

*Resultados expressos em base seca. Média de três repetições±desvio padrão. Médias com letras distintas na mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre si (p<0,05).

** Carboidratos estimados por diferença.

Analisando a Tabela 4 é possível observar que a farinha de arroz fosfatada apresentou maior teor de umidade e cinzas em relação à farinha de arroz nativa. Quanto ao teor de gordura foi possível observar uma diminuição deste na farinha de arroz fosfatada. Em relação ao teor de proteínas observou-se que não houve alteração relevante na farinha submetida ao processo de fosfatação, não diferindo significativamente da farinha de arroz nativa.

Os valores encontrados para a determinação de umidade estão coerentes, apresentando um valor superior para a farinha de arroz fosfatada. Esse aumento é explicado uma vez que a fosfatação reduz as associações entre cadeias de amilose e amilopectina, facilitando a hidratação do amido e a consequente retenção de água (BATISTA, SILVA e LIBERATO, 2010).

A farinha de arroz fosfatada apresentou um teor de cinzas superior ao da farinha de arroz nativa, resultado semelhante ao encontrado por LIMBERGER et al., (2008), que justifica esse fato devido à incorporação de grupos fosfato nas cadeias de amido.

Lin et al., (2011) ao estudar duas variedades de arroz (Índica e Japônica) analisaram a composição química da farinha bem como do amido extraído e modificado através da fosfatação de ambas as variedades. Para o conteúdo de lipídeos observaram um comportamento semelhante ao encontrado no presente trabalho, obtendo também uma redução acentuada no amido fosfatado quando em comparação com a farinha de arroz nativa,

encontrando valores entre 1,60 a 1,65 para a farinha das duas cultivares, e de 0,43 a 0,44 para o amido de arroz fosfatado, respectivamente.

Os valores encontrados na farinha de arroz nativa para proteínas e lipídeos no presente trabalho são superiores aos encontrados por Puncha-Arnon e Uttapap (2013), que foram de 6,22% para proteínas e 0,24% para lipídeos. Em relação ao teor de umidade e cinzas, foram encontrados valores inferiores aos apresentados no estudo de Murthy, Rey e Belon (2007), que foram de 11% de umidade e 0,7% de cinzas.

O teor de proteínas encontrado no presente trabalho para a farinha de arroz nativa (7,35%) é o mesmo encontrado por Silva, Ascheri e Pereira (2007) também para farinha de arroz.

Pereira e Ascheri (2011) analisaram a composição proximal de amido de fruta-de-lobo nativo e fosfatado, e verificaram que o processo de fosfatação não influenciou nos teores de lipídios, fibra e proteína dos amidos analisados.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados referentes ao teor de amilose, teor de fósforo e grau de substituição das amostras analisadas.

Tabela 5- Teor de amilose, teor de fósforo e grau de substituição das farinhas de arroz nativa e fosfatada.

Farinha de arroz	Teor de amilose (%)[*]	Teor de fósforo (%)[*]	Grau de substituição
Nativa	36,0 ^a ±1,63	0,09 ^a ±0,01	0,005
Fosfatada	35,3 ^a ±0,47	0,20 ^b ±0,02	0,010

^{*}Média de três repetições±desvio padrão. Médias com letras distintas na mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre si (p<0,05).

Analisando a Tabela 5, verifica-se que o teor de amilose entre a farinha de arroz nativa e a fosfatada não diferiu significativamente entre si, sendo ambas consideradas de alto teor de amilose, pois segundo Bartz et al., (2012) o amido de arroz pode ser classificado como de baixo teor de amilose, se possuir de 12 a 20% de amilose, de teor intermediário, se for de 20 a 25% ,de alto teor quando possuir acima de 25% de amilose ou ainda com pouco teor ou isento de amilose, sendo assim denominado “ceroso”.

Segundo Zhang et al., (2014) o teor de amilose é um dos principais fatores que afetam as propriedades físico-químicas do amido. Amido com alto teor de amilose pode

conduzir a uma maior temperatura de gelatinização, menor pico de viscosidade e menor tendência à queda de viscosidade.

Becker et al., (2013) avaliaram o teor de amilose de farinha de arroz nativa e de três de diferentes genótipos de arroz (IRGA 417, BRS Primavera e CNA 8502) e pelos resultados obtidos classificaram todas as amostras analisadas como sendo de teor intermediário de amilose, possuindo de 22 a 27% de amilose. Ao determinar o teor de amilose de amido de arroz, Puncha-Arnon e Uttapap (2013) encontraram um valor de 25,01% de amilose, sendo o amido analisado também classificado como de teor intermediário.

Através da Tabela 5 é possível verificar que o teor de fósforo da farinha de arroz fosfatada foi superior à nativa, o que segundo Limberger et al.,(2008) indica que o processo foi efetivo para promover a ligação do fósforo ao amido.

Tendo em vista que a legislação brasileira, através da (RDC) nº 234/2002 da agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), preconiza níveis de fósforo residuais de no máximo 0,4%, quando se usa o tripolifosfato de sódio (TPS) na modificação de amidos, pode-se afirmar que a farinha de arroz fosfatada está dentro do limite estabelecido pela legislação para aplicação em alimentos.

Segundo Passauer, Bender e Fischer (2010) o grau de substituição afeta significativamente as propriedades dos fosfatos de amido, como por exemplo, as propriedades de poder de inchamento e solubilidade, as características reológicas, a estabilidade das pastas de amido (retrogradação e sinérese) bem como a transparência das pastas, que são desejadas para diferentes aplicações.

Polnaya et al., (2013) fosfataram amido de sagu e encontraram um teor de fósforo de 0,0837% utilizando 5% de tripolifosfato de sódio em pH 8,0, diferindo do teor de fósforo encontrado para a farinha de arroz fosfatada com 7,54% do mesmo reagente em pH 5,5. Segundo Nabeshima e El-Dash (2004) pH menor que 7,0 favorece a reação de fosfatação, pela produção de fosfatos monoésteres, já em meios básicos, são aceleradas as reações de ligações cruzadas, produzindo fosfatos diésteres.

Deetae et al., (2008) modificando amido de arroz com 4% de tripolifosfato de sódio em um tempo de reação de 120 min., obtiveram um teor de fósforo de 0,015% e um grau de substituição de 0,001. No entanto, vale ressaltar que além da concentração do reagente e do tempo de reação, o método utilizado para a fosfatação do amido difere do realizado no presente trabalho, sendo estes os prováveis motivos para a menor incorporação de fósforo encontrada por estes autores.

O grau de substituição encontrado por Limberger (2006) na amostra de quirera fosfatada e dialisada foi de 0,024, resultado superior ao encontrado no presente trabalho (0,01). Porém nas amostras não dialisadas, a autora encontrou valores acima do permitido pela legislação, comprovando a importância da diálise para remoção residual do fósforo.

Nabeshima (2007) em seu estudo verificou que a porcentagem de fósforo introduzida aumentou com o aumento de oxicloreto de fósforo adicionado, apresentando diferença significativa entre as amostras, exceto para aquelas modificadas com as maiores concentrações de oxicloreto de fósforo. Os valores encontrados variaram de 0,0094 a 0,0464% de fósforo, variando a concentração de 0,0018 a 0,1 g de oxicloreto de fósforo/g de amostra. O grau de substituição seguiu a mesma tendência, aumentando proporcionalmente ao teor de oxicloreto de fósforo adicionado, variando de 0,0005 a 0,0024.

Carmona-Garcia et al., (2009) modificaram amido de banana por intercruzamento e obtiveram o mesmo teor de fósforo (0,20%) encontrado para a farinha de arroz fosfatada no presente estudo.

Batista Silva e Liberato (2010) ao modificar amido de milho e trigo utilizando diferentes concentrações (2,5; 5; 10 e 15%) de tripolifosfato de sódio verificaram que com 10% do reagente foi alcançado um grau de substituição de 0,005 e 0,10% de fósforo para o amido de milho e para o amido de trigo um grau de substituição de 0,011 e 0,20% de fósforo (o mesmo resultado encontrado para a farinha de arroz fosfatada, porém utilizando 7,54% do mesmo reagente). Segundo os autores, a diferença encontrada entre os amidos de milho e trigo é provavelmente devido a uma maior afinidade do amido de trigo com o reagente, pela diferença no teor de amilose ou ainda pela distribuição dos grupos fosfato entre amilose e amilopectina entre os amidos das duas fontes.

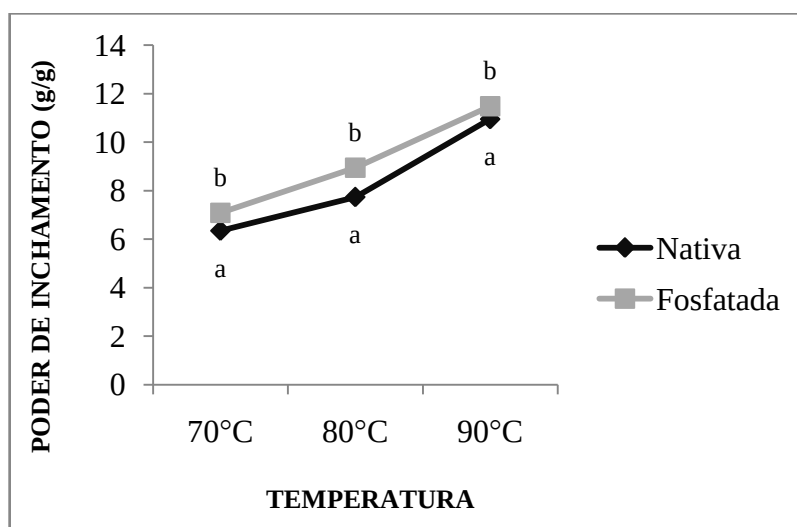
Segundo Nabeshima e El-Dash (2004) grande parte dos amidos comerciais modificados quimicamente apresentam grau de substituição menor que 0,2. Tendo em vista que três unidades hidroxilas estão disponíveis, o número máximo possível para o grau de substituição é 3.

5.2 Características reológicas e térmicas da farinha de arroz nativa e modificada

5.2.1 Poder de inchamento e solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade das farinhas de arroz nativa e fosfatada estão apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Figura 5- Poder de inchamento da farinha de arroz nativa e fosfatada nas temperaturas de 70, 80 e 90°C.

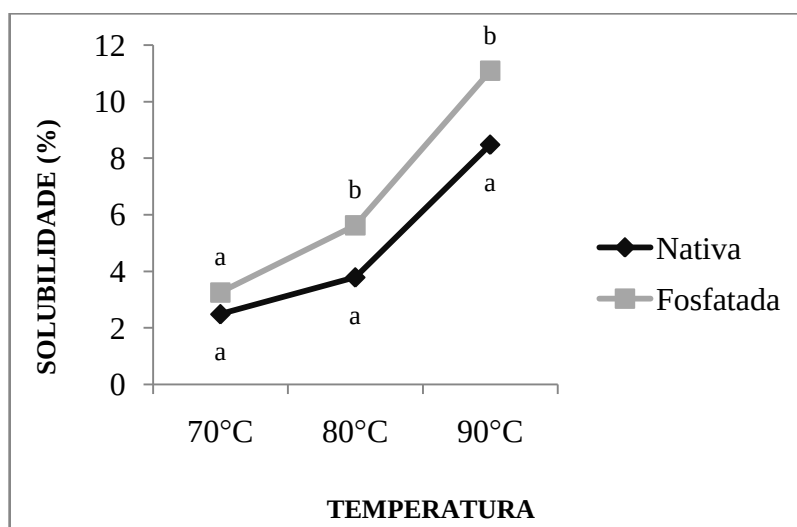


Letras distintas referentes à mesma temperatura apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Através da Figura 5 é possível observar que a farinha de arroz fosfatada apresentou maior poder inchamento nas três temperaturas analisadas em comparação com a farinha de arroz nativa. O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 6 para o índice de solubilidade, exceto na temperatura de 70°C, onde não foi observada diferença significativa entre as farinhas. Estes resultados evidenciam o efeito da fosfatação sobre o poder de inchamento e a solubilidade das farinhas, sendo esse efeito mais pronunciado nas temperaturas mais elevadas (80 e 90°C).

Segundo Sitohy et al., (2000) a fosfatação origina amido monoéster que se caracteriza por causar um aumento no poder de inchamento e na solubilização dos grânulos, devido à introdução de grupos fosfato, que por possuírem cargas negativas causam repulsão entre as moléculas de amido reduzindo as forças intermoleculares de ligação.

Figura 6- Solubilidade da farinha de arroz nativa e fosfatada nas temperaturas de 70, 80 e 90°C.



Letras distintas referentes à mesma temperatura apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Stahl et al., (2007) ao fosfatar amido de pinhão com baixo grau de substituição em uma temperatura de 85°C, encontraram um poder de inchamento de 25,16 g de amido/g de água e índice de solubilidade de 24,31%, e para o amido de milho também com baixo grau de substituição e na mesma temperatura, um poder de inchamento de 25,45 g/g e 27,20% de solubilidade. Estes resultados são superiores aos encontrados no presente trabalho tanto para 80°C, onde foi encontrado um poder de inchamento de 8,95 g/g para a farinha de arroz fosfatada e solubilidade de 5,63%, quanto para 90°C, obtendo 11,48 g/g de poder de inchamento e 11,09% de solubilidade.

De acordo com Singh et al., (2003) o inchamento e a solubilidade do grânulo variam de acordo com a fonte do amido, o que fornece evidências da interação entre as cadeias nos domínios amorfos e cristalinos dos polissacarídeos, sendo que a extensão destas interações por sua vez é influenciada pela proporção amilose: amilopectina e pelas características dessas moléculas, como a distribuição, o peso molecular, bem como o grau, comprimento e conformação das ramificações.

Um fator que pode ter influenciado para o baixo poder de inchamento encontrado para farinha de arroz nativa e a fosfatada é o alto teor de amilose das farinhas, uma vez que o teor de amilose apresenta efeito significativo na capacidade de inchamento do grânulo. O amido com alto teor de amilose não incha tanto quanto os que possuem menor quantidade, isto porque a amilopectina é a fração responsável pelo inchamento, e a amilose o fator diluente (SOARES, 2003).

5.2.2 Propriedades viscoamilográficas

A Tabela 6 mostra os valores registrados para as propriedades viscoamilográficas da farinha de arroz nativa e fosfatada.

Tabela 6- Propriedades viscoamilográficas da farinha de arroz nativa e fosfatada.

Parâmetros	Farinhas	
	Nativa	Fosfatada
Temperatura de pasta (°C)	78,3 ^b ±0,65	82,7 ^a ±0,29
Viscosidade mínima (cP)	216,54 ^a ±11,53	278,91 ^b ±4,22
Viscosidade de pico (cP)	319,17 ^b ±1,63	299,08 ^a ±4,97
Queda de viscosidade (cP)	106,62 ^b ±9,90	20,16 ^a ±0,75
Tendência à retrogradação (cP)	258,66 ^b ±9,87	20,16 ^a ±0,75
Viscosidade final (cP)	78,3 ^a ±1,67	82,7 ^b ±7,96

Média de três repetições±desvio padrão. Médias com letras distintas na mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

A temperatura na qual os grânulos de amido começam a inchar é denominada temperatura de pasta, que para a farinha de arroz nativa foi menor (78,3 °C) do que para a farinha de arroz fosfatada (82,7 °C), o que indica que a farinha de arroz nativa apresenta menor resistência à dissociação das pontes de hidrogênio intramoleculares e maior facilidade de expansão do que a farinha de arroz modificada pela fosfatação (LEONEL et al., 2005).

Ao analisar o pico máximo de viscosidade das farinhas, observou-se que a amostra de farinha de arroz fosfatada apresentou um menor pico de viscosidade quando comparada à farinha de arroz nativa. No entanto, na amostra de farinha de arroz modificada foram encontradas as maiores viscosidades (viscosidade mínima e final) o que já era esperado, uma vez que estas propriedades tendem a ser mais elevadas com o aumento do poder de inchamento e índice de solubilidade, o que foi comprovado nas Figuras 5 e 6.

Segundo Polnaya et al., (2013) o aumento da viscosidade de amidos fosfatados comprova a formação de amido monofosfato, que devido aos grupos fosfato reduzem as ligações de hidrogênio entre as moléculas adjacentes, permitindo maior hidratação e inchamento. De acordo com os mesmos autores, por outro lado, as ligações cruzadas se caracterizam por reforçar as ligações intermoleculares no grânulo de amido, dificultando o intumescimento e o consequente aumento de viscosidade.

Stahl et al., (2007) observaram que com o aumento do grau de substituição de amido de pinhão e milho fosfatados aumentou o pico de viscosidade, devido ao maior poder de inchamento e solubilidade, e diminuiu a tendência a retrogradação, semelhante ao observado no presente estudo.

A amostra de farinha de arroz fosfatada apresentou redução no parâmetro queda de viscosidade, também chamada de *breakdown*, quando comparada à farinha nativa, o que demonstra sua maior estabilidade durante o aquecimento e cisalhamento.

Através dos resultados apresentados na Tabela 6 em relação à tendência à retrogradação das farinhas, verificou-se que a fosfatação se mostrou eficiente, conseguindo reduzir significativamente este parâmetro quando comparado à farinha de arroz nativa.

Através da introdução de grupos fosfato carregados negativamente, a linearidade das moléculas de amilose e amilopectina podem ser interrompidas e, conseqüentemente, as reassociações podem ser estericamente impedidas. Com isso, as moléculas não podem mais se aproximar uma das outras o suficiente para estabelecer associações intermoleculares e intercadeias, o que por consequência aumenta a resistência à retrogradação (SITOHY et al., 2000).

Nabeshima (2007) também encontrou valores de retrogradação da farinha de arroz fosfatada menores do que a farinha de arroz nativa, sugerindo que foram produzidos mais grupos monoéster do que diéster (ligações cruzadas). Segundo a autora, a presença de ligações cruzadas aumentaria os valores de retrogradação, uma vez que este tipo de ligação incrementa o grau de interação entre as moléculas, enquanto que os grupos monoéster diminuem.

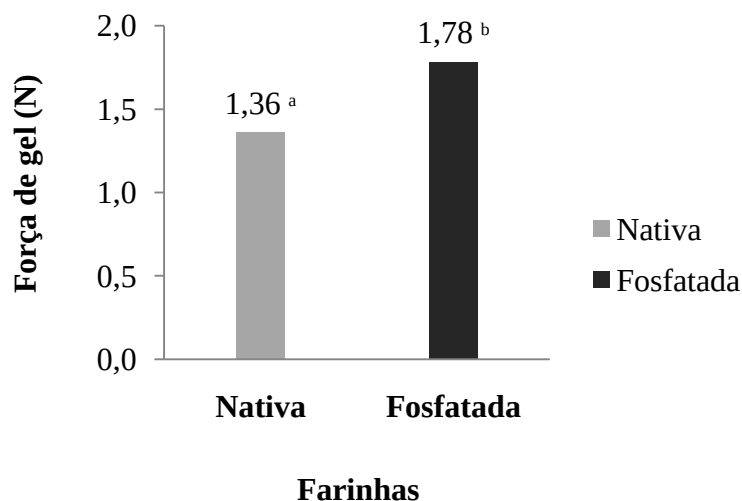
Tendo em vista a aplicação das farinhas analisadas em pão sem glúten, pode-se inferir que a farinha de arroz fosfatada apresenta resultados satisfatórios por apresentar uma redução na retrogradação, uma vez que este parâmetro está diretamente ligado ao envelhecimento de pães e o conseqüente aumento da firmeza do miolo (DEMIRKESEN et al., 2013; GUTKOSKI e SANTOS, 2004).

5.2.3 Força de gel

A Figura 7 apresenta a força de gel das farinhas de arroz nativa e fosfatada.

Através da Figura 7 é possível observar que a amostra de farinha de arroz fosfatada apresentou maior força de gel (1,78 N) quando comparada a farinha de arroz nativa (1,36 N).

Figura 7- Força de gel das amostras de farinha de arroz (nativa e fosfatada).



Letras diferentes entre as barras apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Na literatura existem algumas controvérsias quanto a força de gel. Para Silva et al., (2006) e Sitohy et al., (2000) a força de gel é dependente da capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de amido e água, assim como da retenção física de moléculas de água no interior do grânulo de amido. Nesse contexto, o resultado encontrado está coerente, pois na fosfatação com a introdução de grupos fosfato, os quais possuem cargas negativas, ocorre a repulsão das cadeias de amilose e amilopectina, facilitando a penetração e absorção de água nas moléculas de amido no interior dos grânulos.

No entanto, segundo Sandhu e Singh (2007) e Weber, Collares-Queiroz e Chang (2008) a dureza de gel é decorrente principalmente da retrogradação do amido durante o armazenamento, que está associada principalmente à perda de água (sinérese) e à cristalização da amilopectina, o que por consequência torna o gel mais duro. Porém, embora a farinha de arroz fosfatada tenha apresentando maior força de gel, reduziu significativamente a tendência a retrogradação quando comparada a farinha de arroz nativa, o que foi comprovado na análise de propriedades viscoamilográficas (Tabela 6). Também vale ressaltar que os autores ao correlacionarem a dureza do gel com a retrogradação do amido, se referem a ela durante o armazenamento, e a análise de força de gel realizada no presente estudo foi determinada apenas 24 horas após a produção das pastas, ou seja, neste período pressupõe-se que a retrogradação do amido ainda não influenciaria significativamente na força de gel das amostras. Para poder relacionar a força de gel com o fenômeno da retrogradação, as pastas deveriam ter ficado por mais tempo estocadas para posteriormente serem analisadas.

Jiamjariyatam, Kongpensook e Pradipasena (2015) relacionaram a força de gel com as propriedades térmicas de amido de arroz, onde uma menor força de gel estaria diretamente relacionada a uma menor retrogradação e menor entalpia das pastas de amido.

Zavareze et al., (2010) encontraram um aumento na dureza do gel de amido de arroz nativo de alta amilose, quando comparado ao gel de médio e baixo teor de amilose, isso porque quanto maior o teor de amilose de amido de arroz, maior é a força necessária para desintegração do gel. No entanto, no presente estudo não há diferença significativa entre o teor de amilose das farinhas (nativa e fosfatada) sendo ambas classificadas como de alto teor de amilose.

5.2.4 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas das farinhas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7- Propriedades térmicas das farinhas de arroz nativa e fosfatada.

Farinha	T₀ (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)
Nativa	59, 2	64,7	70,1	5,97
Fosfatada	62,0	67,5	72,6	5,55

T₀= temperatura inicial; T_p= temperatura de pico; T_f= temperatura final de gelatinização; ΔH= entalpia de gelatinização.

A farinha de arroz fosfatada apresentou maior temperatura inicial de gelatinização, maior temperatura de pico e maior temperatura final e menor entalpia quando comparada a farinha de arroz nativa.

Jyothi et al., (2008) ao avaliar a eficácia do microondas na fosfatação de amido de mandioca sob diferentes condições de reação, também encontraram um valor de entalpia menor nos amidos fosfatados quando comparado ao nativo. No entanto, encontraram valores de temperatura inicial, temperatura de pico e temperatura final superiores para o amido de mandioca nativo. Segundo os autores o enfraquecimento da estrutura granular como consequência da introdução de grupos fosfato pode ser responsável pela redução dos parâmetros de gelatinização.

Wongsagonsup et al., (2014) fosfatarem amido de mandioca e verificaram que a temperatura inicial de gelatinização e a entalpia aumentou proporcionalmente com o grau de substituição, sendo também superior ao amido de mandioca nativo. Na temperatura de pico

não foi observada diferença significativa entre o amido de mandioca fosfatado e o nativo, bem como entre os níveis de adição de grupos fosfato, a temperatura final de gelatinização das amostras modificadas diminuíram com o aumento do grau de substituição e em comparação à amostra nativa. De acordo com os autores, maiores valores de ΔH indicam maior estabilidade térmica do grânulo de amido.

Sang et al., (2010) analisaram as propriedades térmicas de amido de trigo fosfatado e encontraram resultados superiores em todos os parâmetros térmicos aos encontrados no presente trabalho para a farinha de arroz fosfatada. Para a temperatura inicial de gelatinização encontraram 66 °C, 71,3 °C para a temperatura de pico, 81,8 °C para a temperatura final de gelatinização e para a entalpia 11,3 J/g, todos os valores superiores aos encontrados no presente trabalho.

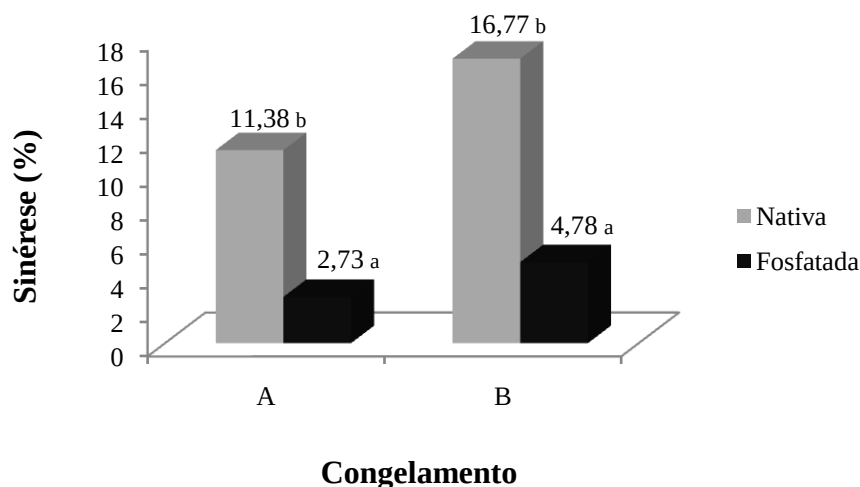
A fim de avaliar o efeito do conteúdo de fósforo na gelatinização e retrogradação de amido de batata de diferentes cultivares, Karim et al., (2007), encontraram para a cultivar Benimaru, uma temperatura inicial de gelatinização de 59 °C, resultado muito próximo ao encontrado para a amostra de farinha de arroz nativa (59,2 °C). No entanto, os resultados encontrados pelos autores para temperatura de pico e temperatura final de gelatinização foram inferiores aos encontrados no presente trabalho, e a entalpia foi consideravelmente superior, 16,6 J/g para o amido de batata Benimaru quando comparado à farinha de arroz nativa (5,97 J/g).

5.2.5 Sinérese das pastas

Na Figura 8 estão apresentados os resultados referentes ao percentual de sinérese das farinhas nativa e fosfatada.

Analisando a Figura 8 é possível observar que a farinha de arroz fosfatada apresentou redução significativa no percentual de sinérese em relação à farinha de arroz nativa, em ambas as temperaturas de congelamento, comprovando que o processo de fosfatação influenciou significativamente este parâmetro, apresentando boa estabilidade frente a ciclos de congelamento/ descongelamento, o que possibilita o uso da farinha de arroz fosfatada em produtos congelados. Esse resultado é explicado pela incorporação de grupos fosfato no amido, que pela repulsão ocasionada por suas cargas negativas, impede a reassociação das moléculas do amido, causando a redução da retrogradação, responsável pela perda de água por sinérese (BATISTA, SILVA e LIBERATO, 2010).

Figura 8- Sinérese das farinhas de arroz nativa e fosfatada.



Congelamento A (congelamento e armazenamento a -18°C em *freezer* convencional). Congelamento B (congelamento a -37°C em *ultra-freezer* por 24 h e armazenamento a -18°C em *freezer* convencional).

Letras distintas nas colunas referentes ao mesmo tipo de congelamento (lento ou rápido) diferem estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Segundo Wattanchant et al., (2003) a modificação química do amido com tripolifosfato produz géis mais claros e suaves, com alta viscosidade, podendo ser estocados por longos períodos em condições de refrigeração ou congelamento, sem apresentarem sinérese.

Em relação ao tipo de congelamento, foi possível verificar que para ambas as farinhas, nativa e fosfatada, o congelamento a -18°C proporcionou um menor percentual de água perdida. Este resultado difere do citado por Shirai et al., (2007) que menciona em seu estudo que a velocidade de congelamento mais lenta pode ocasionar uma maior associação molecular e precipitação, devido ao fato que durante um congelamento mais lento, a pasta ou gel de amido permanece a uma temperatura próxima daquela da máxima nucleação por um tempo mais longo, permitindo assim uma maior ocorrência de associações moleculares, e como consequência, uma maior liberação de água.

Segundo Colla e Prentice-Hernández (2003) durante o congelamento rápido são formados pequenos cristais de gelo entre as estruturas das células, nos espaços inter e intracelulares, cristais tão pequenos que não causam danos as células. No entanto, no congelamento lento formam-se cristais maiores do que no congelamento rápido, ocasionando a ruptura das membranas celulares devido aos cristais formados no espaço intercelular, o que consequentemente acarreta em forte exsudação no descongelamento.

Ao avaliar a estabilidade das pastas de amido de arroz nativo, intercruzado e fosfatado durante 5 ciclos de congelamento, Deetae et al (2008) verificou que a pasta de

amido de arroz nativo diminuiu o percentual de sinérese do primeiro ao quinto ciclo de congelamento, apresentando uma queda acentuada deste parâmetro no dois últimos ciclos, a amostra intercruzada diminuiu do primeiro ao quarto ciclo, aumentando significativamente o percentual de sinérese no último ciclo de congelamento e a pasta de amido de arroz fosfatado apresentou redução gradual do percentual de sinérese do primeiro ao quinto ciclo. Segundo os autores esperava-se que a perda de água por sinérese aumentaria significativamente com o aumento dos ciclos de congelamento. No entanto, a pasta com o amido de arroz nativo apresentou um resultado não esperado, onde no primeiro ciclo de congelamento apresentava um percentual de sinérese significativamente superior às demais amostras, e a partir do segundo ciclo apresentou uma queda significativa de perda de água, mostrando uma boa estabilidade frente a ciclos de congelamento-descongelamento.

Daniel et al., (2006) fosfataram frações amiláceas de farinha de aveia em dois diferentes tempos de reação, 20 e 40 minutos, e avaliaram a sinérese dos géis após 14 e 21 dias de armazenamento sob refrigeração (5 °C) e um ciclo de congelamento a -18 °C (24 h). A fração rica em amido de aveia submetida ao processo de fosfatação reduziu a sinérese após descongelamento, indicando boa estabilidade a ciclos de congelamento/descongelamento. No entanto, os autores não observaram diferença significativa nos valores de água liberada entre os amidos modificados por 20 ou 40 minutos, porém a amostra nativa resultou em sinérese elevada, o que de acordo com os autores ocorreu possivelmente pela contribuição de outros constituintes (proteínas, fibras e lipídios) para a retrogradação desta fração de farinha. A estabilidade aos ciclos de congelamento/descongelamento conferida pela fosfatação possibilita o uso da fração rica em amido em produtos congelados.

5.3 Caracterização tecnológica dos pães

5.3.1 Volume específico

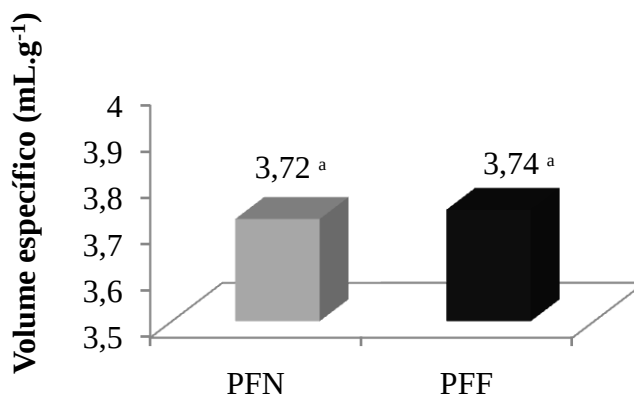
A Figura 9 apresenta o volume específico (mL.g^{-1}) do pão elaborado com a farinha de arroz nativa (PFN) e do pão com a farinha de arroz fosfatada (PFF).

Através da Figura 9 pode-se observar que o volume específico dos pães não diferiram significativamente entre si, apresentando valores muito próximos, $3,72 \text{ mL.g}^{-1}$ para o pão elaborado com a farinha de arroz nativa e $3,74 \text{ mL.g}^{-1}$ para o elaborado com a farinha de arroz fosfatada.

Segundo Nunes et al., (2009), o volume do pão é uma medida de qualidade realizada com o intuito de apurar a capacidade da farinha em reter no interior da massa o gás

produzido na fermentação e conseqüentemente ocasionar o crescimento dos pães. De acordo com o mesmo autor, além da capacidade de retenção de gases, o volume específico depende também da elasticidade da massa, o que é de suma importância para permitir a expansão durante as etapas de fermentação e forneamento.

Figura 9- Volume específico dos pães.



Letras diferentes entre as barras apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$). PFN = Pão de farinha de arroz nativa; PFF= Pão de farinha de arroz fosfatada.

Através da Figura 9 pode-se observar que o volume específico dos pães não diferiram significativamente entre si, apresentando valores muito próximos, 3,72 mL.g⁻¹ para o pão elaborado com a farinha de arroz nativa e 3,74 mL.g⁻¹ para o elaborado com a farinha de arroz fosfatada.

Segundo Nunes et al., (2009), o volume do pão é uma medida de qualidade realizada com o intuito de apurar a capacidade da farinha em reter no interior da massa o gás produzido na fermentação e conseqüentemente ocasionar o crescimento dos pães. De acordo com o mesmo autor, além da capacidade de retenção de gases, o volume específico depende também da elasticidade da massa, o que é de suma importância para permitir a expansão durante as etapas de fermentação e forneamento.

Evangelho et al., (2012) avaliando as características tecnológicas de pães preparados com farinha de arroz e com cinco concentrações diferentes de farinha de arroz extrusada (0, 10, 25, 50 e 75%), verificaram que o volume específico variou de 2,35 a 3,00 mL.g⁻¹, resultados inferiores aos encontrados tanto para o pão de farinha de arroz nativa (3,72 mL.g⁻¹) quanto para o pão de farinha de arroz fosfatada (3,74 mL.g⁻¹), isso porque o volume específico depende dentre outros fatores, da formulação e da qualidade da matéria-prima.

Sciarini et al., (2012) estudaram o efeito da incorporação de diferentes aditivos nas propriedades da massa e na qualidade do pão sem glúten, e utilizando o hidrocolóide carboximetilcelulose na formulação, obtiveram um volume específico de $2,63 \text{ mL.g}^{-1}$ Clerici (1997), encontrou um volume específico médio de $1,2 \text{ mL.g}^{-1}$ para os pães obtidos somente com farinha de arroz e ingredientes básicos, sem a adição de nenhum aditivo específico para melhorar a qualidade dos pães. Em comparação com estes resultados, é possível afirmar a ação positiva do hidrocolóide e da enzima neste parâmetro de qualidade dos pães de farinha de arroz nativa e de farinha de arroz fosfatada.

Segundo Marco e Rosell (2008a) a adição de hidrocolóide pode aumentar o volume específico do pão devido à sua capacidade de retenção de água e a formação de uma rede de gel durante o aquecimento no processo de panificação. Esta rede tende a aumentar a viscosidade, conferindo maior resistência à massa para expansão das células de gás, o que consequentemente reterá mais gás durante o cozimento, melhorando assim o volume do pão. De acordo com Onyango et al., (2009) os hidrocolóides funcionam como agentes de ligação, imitando as funções do glúten na massa. Tais agentes criam uma rede de células fortes o suficiente para reter o dióxido de carbono formado durante a fermentação o que melhora a estrutura do miolo, diminuindo a sua firmeza e aumentando o volume do pão.

Clerici (1997) estudou o efeito da farinha de arroz pré-gelatinizada e da farinha de arroz fosfatada nas características tecnológicas de pães sem glúten, e encontrou valores médios de volume específico de $2,03 \text{ mL.g}^{-1}$ e $1,74 \text{ mL.g}^{-1}$, respectivamente, resultados inferiores ao encontrado no presente trabalho para o pão elaborado com a farinha de arroz fosfatada ($3,74 \text{ mL.g}^{-1}$).

5.3.2 Caracterização tecnológica pela planilha de El-Dash.

A Tabela 8 apresenta as características tecnológicas dos pães segundo a planilha de El-Dash (1978).

Os valores de pontuação registrados ficaram entre 84,42 e 86,45, para os pães de farinha de arroz nativa e farinha de arroz fosfatada, respectivamente. Comparando-se as notas das características externas dos pães, verifica-se que o pão com farinha de arroz fosfatada apresentou maior pontuação nos itens volume específico e cor da crosta, porém no item quebra obteve uma pontuação inferior ao pão de farinha de arroz nativa. Segundo El-Dash (1994) a característica de quebra é relativa à abertura das laterais do pão de forma, devido ao crescimento repentino durante o cozimento no forno.

Tabela 8- Características tecnológicas dos pães segundo a planilha de El-Dash.

Características externas	PFN	PFF	Nota máx.
Volume: volume específico x 3,33	5	3	5
Cor da crosta: (Fatores indesejáveis: não uniforme, opaco, muito claro ou muito escuro)	9	9	10
Quebra: (Fatores indesejáveis: muito pequena, áspera, desigual)	8	10	10
Simetria: (Fatores indesejáveis: laterais, pontas e parte superior desiguais)	8	10	10
Características internas			
Características da crosta: (Fatores indesejáveis: borrachenta, quebradiça, dura, muito grossa, muito fina)	5	3	5
Cor do miolo: (Fatores indesejáveis: cinzas, opaca, desigual, escura)	9	9	10
Estrutura da célula do miolo: (Fatores indesejáveis: falta de uniformidade, buracos muito abertos ou compacto)	8	10	10
Textura do miolo: (Fatores indesejáveis: falta de uniformidade, desigualdade, áspera, compacto, seco)	8	10	10
Aroma e gosto			
Aroma: (Fatores indesejáveis: falta de aroma, aroma desagradável, estranho, muito fraco ou forte)	10	10	10
Gosto: (Fatores indesejáveis: ácido, estranho, goma, massa, gosto remanescente)	15	15	15
Contagem total	84,42	86,45	100

*PFN = Pão de farinha de arroz nativa; PFF= Pão de farinha de arroz fosfatada.

Segundo Ferreira, Oliveira e Pretto (2001), a forma ou simetria deve ser uniforme e bem definida, caso contrário indica manuseio e processamento inadequados. Também pode resultar de massa muito dura com baixo teor de água, assim como fermentação inadequada, insuficiente ou manuseio incorreto e grosseiro.

Para avaliação das características internas analisam-se as características da crosta, a qual deve ter espessura nem muito fina, nem grossa demais, não devendo ser dura ou borrachenta, pois este fato é atribuído à insuficiência de açúcares ou de α -amilase, baixa

umidade durante a fermentação, baixa temperatura de forno ou falta de gordura. A cor do miolo é outro parâmetro de avaliação das características internas, sendo que este deve ser branco, uniforme, sem estrias ou manchas. O miolo deve ser suave, macio e elástico, considerando-se indesejável uma textura grossa, áspera e pegajosa (El- DASH,1994).

Em relação às características internas, verificou-se que o pão de farinha de arroz fosfatada apresentou valor inferior no item características da crosta quando comparado ao pão de farinha de arroz nativa, isso porque sua crosta se apresentou com algumas rachaduras, o que pode ser melhor visualizado na Figura 11.

Figura 10- Crosta dos pães de farinha de arroz nativa

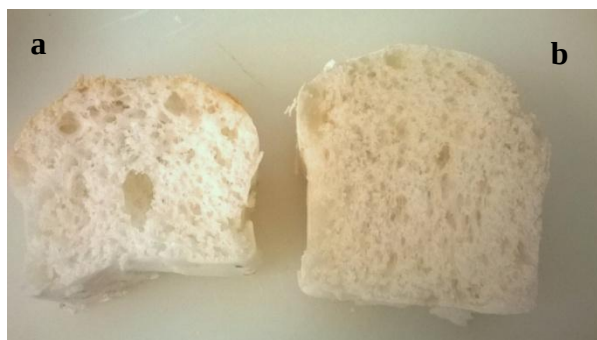


Figura 11- Crosta dos pães de farinha de arroz fosfatada.



No entanto, nos itens estrutura da célula do miolo e textura do miolo, o pão de farinha de arroz fosfatada apresentou pontuação superior, pois os pães elaborados com farinha de arroz nativa apresentavam miolo com estrutura menos homogênea, com alvéolos desuniformes, conforme apresentado na Figuras 12.

Figura 12- Miolo do pão de farinha de arroz nativa (a) e do pão de farinha de arroz fosfatada (b).



Segundo Wally (2007), a estrutura da célula do miolo é principalmente afetada pela qualidade da farinha e pela fermentação. Quando a farinha é de boa qualidade para fabricação de pães, este apresenta uma granulabilidade média, com células alongadas e homogêneas. Quando a farinha de trigo é de qualidade inferior, o pão apresenta granulabilidade aberta, com células grandes e formato redondo. Como a farinha utilizada para ambos os pães era da mesma procedência, pode-se inferir que o processo de fosfatação tenha influenciado para melhoria da estrutura da célula do miolo.

De acordo com El- Dash (1994) e Tedrus et al., (2001) pães que utilizam farinha de arroz em sua formulação tendem a apresentar miolo compacto com alvéolos bem pequenos, característico de massas que não apresentaram gás no momento do cozimento da massa e textura que passa de suave, macia e elástica à grossa, diferente do encontrado para os pães de arroz elaborados com a farinha de arroz fosfatada que embora apresentassem miolos com alvéolos pequenos, apresentaram textura extremamente macia.

De acordo com Ferreira, Oliveira e Pretto (2001) o pão para ser considerado aceito deve apresentar aparência de massa cozida, simetria, cor, aroma e sabor característicos, além de duas crostas, uma exterior, que ao ser manipulada pode soltar-se e, a outra, mais consistente, bastante aderida ao miolo. A cor da parte externa superior deve ser dourada/amarelada, natural, uniforme e da parte inferior, marrom. Casca sem brilho ou opaca se deve à falta de vapor no forno, formação de casca no pão cru ou falta de açúcares residuais na formulação.

Vallejos (2013) ao avaliar as propriedades tecnológicas de pães sem glúten em função das concentrações de óleo vegetal e polisorbato 80, verificou que os valores de pontuação inicial registrados ficaram entre 73,92 e 86,64, sendo a maior pontuação encontrada (86,64) atribuída ao pão que continha 2% de óleo vegetal e 0,1 de polisorbato 80.

Sendo, portanto levemente superior a pontuação encontrada para o pão de farinha de arroz nativa (84,42) e para o pão de farinha de arroz fosfatada (86,45).

Gutkoski et al., (2005) ao estudar o efeito combinado de fermento instantâneo, lecitina de soja e extrato de soja, na produção de massa de pão congelada não fermentada, durante o período de sessenta dias de armazenamento da massa verificaram que ocorreu uma redução da pontuação dada pelos provadores para o escore do pão com o aumento do período de armazenamento, passando de 79,01 em média, para 60,85 pontos.

Camargo e Camargo (1987) avaliaram novas linhagens de trigo segundo suas características tecnológicas, e através dos resultados, estabeleceram uma classificação da qualidade do pão em função do número total de pontos. Segundo os autores, um pão com pontuação inferior a 70 pontos seria considerado como “sofrível”, de 70 a 80 pontos classificado como de qualidade regular, de 80 a 90 pontos classificado como de qualidade boa e acima de 90 pontos, de qualidade muito boa. Segundo esta classificação os dois pães estudados no presente trabalho podem ser considerados como “Bons”, apresentando um total de pontos entre 80 e 90.

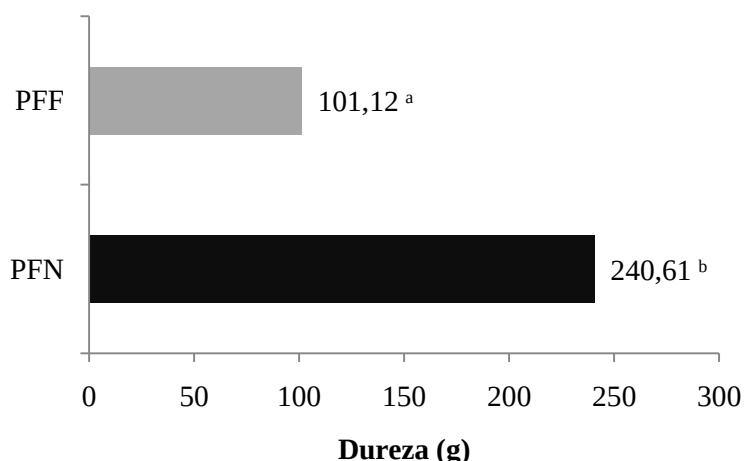
5.3.3 Dureza do miolo

A Figura 13 apresenta a dureza do miolo dos pães, com farinha de arroz nativa e com farinha de arroz fosfatada.

A dureza ou firmeza dos pães está relacionada com a força aplicada para ocasionar uma deformação ou rompimento da amostra, avaliada por texturômetros mecânicos. A força máxima avaliada para produtos panificados é dependente da formulação (qualidade da farinha, quantidade de açúcares, gorduras, emulsificantes, enzimas e mesmo da adição de glúten e melhoradores de farinha), umidade da massa e conservação (tempo de fabricação do produto e embalagem) (ESTELLER e LANNES, 2005).

Analisando os resultados encontrados, verifica-se que o pão de farinha de arroz nativa apresentou dureza consideravelmente maior (240,61 g) quando comparado ao pão de farinha de arroz fosfatada (101,12 g), apresentando assim diferença significativa entre eles, mostrando que a fosfatação foi efetiva para melhorar a textura dos pães sem glúten.

Figura 13- Dureza do pão de farinha de arroz nativa e do pão de farinha de arroz fosfatada.



Letras diferentes entre as barras apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$). PFN = Pão de farinha de arroz nativa; PFF= Pão de farinha de arroz fosfatada.

Segundo Mezaize et al. (2009) existe uma correlação inversa entre o volume específico e a dureza dos pães, o que é justificada pela maior compactação das células de gás existentes nos pães com menor volume específico, causando aumento na resistência à deformação destes pães, e consequentemente resultando em uma maior dureza do miolo. Porém, embora a dureza do pão de farinha de arroz nativa tenha sido significativamente superior ao pão de farinha de arroz fosfatada, no volume específico não foi observada diferença significativa entre os pães.

Barcéas e Rosell (2005) ao avaliar o efeito da adição do hidrocolóide hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) sobre a qualidade de pães de trigo, verificaram que o pão contendo HPMC apresentava dureza do miolo significativamente menor (200,5 g) do que o pão controle, sem a adição do hidrocolóide (282,2 g). Segundo os autores a menor dureza do miolo obtida nas amostras contendo HPMC pode estar relacionada com o elevado teor de umidade destes pães, uma vez que a relação inversa entre a dureza e o conteúdo de umidade tem sido amplamente relatada em diversos trabalhos.

Tendo em vista que a farinha de arroz fosfatada apresenta maior teor de umidade quando comparada à farinha de arroz nativa (Tabela 4), e que a fosfatação ocasiona a repulsão entre cadeias de amido adjacentes pela introdução de grupos fosfato carregados negativamente reduzindo as associações entre cadeias e facilitando a hidratação do amido, pode-se supor que o resultado está coerente com o resultado relatado por Barcéas e Rosell (2005).

Ziobro et al., (2012) verificaram a qualidade de pães sem glúten produzidos em formulações nas quais parte do amido nativo foi substituída por amido de milho de alto teor de amilose, amido acetilado e amido hidroxipropil difosfato. Os autores verificaram que a aplicação de amidos modificados quimicamente além de causar o aumento do volume dos pães sem glúten, causou uma ligeira diminuição na dureza dos pães no dia em que foram produzidos, no entanto essa mudança na dureza dos pães era dependente da concentração de amido modificado adicionado, sendo mais pronunciada para o amido acetilado.

A fim de estudar o efeito da adição de metilcelulose, transglutaminase e *Spirulina* nas características tecnológicas de pães de farinha de arroz, Selmo (2014) observou que a menor firmeza (316,25 g) foi encontrado no pão contendo 2,2% de metilcelulose, 0,6% de transglutaminase e 1,0% de *Spirulina*. Vallejos (2013) ao avaliar a dureza de pães sem glúten encontrou um valor de 371,71 g para o pão sem glúten controle (mesma formulação utilizada para o pão de farinha de arroz nativa avaliado neste estudo). Em comparação com estes estudos, pode-se verificar que tanto o pão de farinha de arroz fosfatada quanto o pão de farinha de arroz nativa se apresentaram mais macios.

5.3.4 Cor do miolo e da crosta

Os resultados das análises de cor do miolo e da crosta dos pães estão demonstrados na Tabela 9.

Segundo Esteller e Lannes (2005), a avaliação da cor é um parâmetro crítico em produtos forneados. No Sistema CIELAB, os valores para claro e escuro são representados pelo L, o vermelho é representado +a, o verde por -a, amarelo por +b e azul por -b, em um plano cartesiano. Valores de L mais altos indicam maior reflectância da luz traduzindo-se em pães com coloração clara, pobres em açúcares, ou presença de farinhas e amidos na crosta, e valores altos para b são traduzidos para amostras com forte coloração amarelada ou dourada predominante em pães ricos em proteínas, açúcares redutores e ovos (carotenóides).

Através da Tabela 10 é possível observar que os pães de farinha de arroz fosfatada apresentam valores de luminosidade (L*) na crosta maiores que os pães de farinha de arroz nativa, isto porque as crostas dos pães de farinha de arroz nativa apresentaram uma coloração mais escura (dourada), o que é desejável nas características de qualidade de pães. Na crosta dos pães de farinha de arroz nativa o maior valor da coordenada de cromaticidade a* indica uma maior tendência à coloração vermelha e o maior valor de b* uma maior tendência a cor amarela quando comparados à crosta dos pães de farinha de arroz fosfatada. Estes resultados podem ser melhor visualizados nas Figuras 10 e 11, apresentadas no item 5.4.2.

Tabela 9- Parâmetros de cor do miolo e da crosta dos pães.

Pão	Parâmetros de cor		
	L*	a*	b*
Cor da crosta			
Pão com farinha de arroz nativa	59,21 ^a ± 2,8	15,75 ^b ± 1,0	33,51 ^a ± 1,5
Pão com farinha de arroz fosfatada	70,12 ^b ± 2,6	4,02 ^a ± 0,4	26,08 ^a ± 2,3
Cor do miolo			
Pão com farinha de arroz nativa	74,15 ^a ± 3,6	-1,13 ^b ± 0,1	6,86 ^a ± 0,1
Pão com farinha de arroz fosfatada	74,21 ^a ± 0,9	-0,82 ^a ± 0,1	9,35 ^b ± 0,2

*Média de três repetições ± desvio padrão. Médias com letras distintas na mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Em relação ao miolo dos pães pode-se verificar que apresentaram valores de L* semelhantes, não diferindo significativamente entre si. A coordenada de cromaticidade a* indica que o miolo das amostras apresenta uma leve tendência a tonalidade verde, havendo diferença significativa entre os pães. De acordo com a coordenada de cromaticidade b* o miolo dos pães apresentam uma coloração amarela, mais pronunciada no pão de arroz de farinha de fosfatada, o que pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14- Miolos dos pães de farinha de arroz fosfatada (a) e dos pães de farinha de arroz nativa (b).



O processo de fosfatação envolve etapas de aquecimento utilizando elevadas temperaturas (155°C) que podem justificar a tonalidade mais amarelada da farinha de arroz

fosfatada quando comparada à farinha de arroz nativa, o que conseqüentemente influenciou na cor do miolo dos pães.

Evangelho et al., (2012) ao avaliar as características de cor de crosta e miolo dos pães elaborados com diferentes misturas de farinha de arroz extrusada encontraram para a amostra controle, que corresponde à formulação que contém o máximo de farinha de arroz branco polido (75%), um valor de luminosidade da crosta (L^*) de 57,78, coordenada de cromaticidade a^* de 3,76 e de coordenada de cromaticidade b^* de 37,58. Para o miolo do pão os autores encontraram os seguintes valores: 69,68, -6,64 e 20,45, para L^* , a^* e b^* , respectivamente.

Tendo em vista que não existem muitos trabalhos utilizando farinha de arroz fosfatada em produtos de panificação, toma-se para fins de comparação o estudo realizado por Clerici (1997) que avaliou o efeito da farinha de arroz fosfatada nas características tecnológicas de pães sem glúten. Para a concentração de tripolifosfato e a temperatura de aquecimento utilizada na fosfatação mais próxima ao utilizado no presente trabalho, a autora encontrou os seguintes valores para a análise de cor da crosta: 62,96 para L^* , 2,04 para a^* e 27,20 para b^* , e para a cor do miolo: 56,53, -1,32 e 4,41, para luminosidade do miolo (L^*), coordenada de cromaticidade a^* e coordenada de cromaticidade b^* , respectivamente.

5.5 Estabilidade dos pães ao armazenamento

5.5.1 Umidade do miolo e da crosta

5.5.1.1 Umidade do miolo e da crosta dos pães armazenados à temperatura controlada de 21°C

A Tabela 10 apresenta a umidade da crosta e do miolo dos pães submetidos ao armazenamento à temperatura controlada de 21 °C.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, constatou-se que a umidade da crosta aumentou em todos os pães analisados ao longo dos dias de armazenamento, verificando-se diferença significativa entre os dias de armazenamento para os pães de arroz analisados (PFN e PFF) sendo que o pão de trigo apresentou diferença significativa na umidade da crosta somente no 6º dia de armazenamento. Avaliando a umidade da crosta entre os pães nos três tempos de armazenamento, foi possível verificar que houve diferença significativa entre os pães em todos os tempos avaliados e que o pão de trigo apresentou a menor umidade e o pão de farinha de arroz nativa o valor mais alto.

Tabela 10- Umidade da crosta e do miolo dos pães armazenados à temperatura de 21 °C.

Amostras	1º dia	3º dia	6º dia
	Umidade da crosta (%)		
PFN	40,67 ^{cA} ± 0,04	43,18 ^{cB} ± 0,19	44,50 ^{cC} ± 0,20
PFF	36,69 ^{bA} ± 0,23	42,08 ^{bB} ± 0,38	44,08 ^{bC} ± 0,05
PFT	29,39 ^{aA} ± 0,27	29,86 ^{aA} ± 0,06	31,47 ^{aB} ± 0,07

Amostras	1º dia	3º dia	6º dia
	Umidade do miolo (%)		
PFN	52,95 ^{bB} ± 0,40	50,34 ^{bA} ± 0,14	50,02 ^{bA} ± 0,22
PFF	52,25 ^{bC} ± 0,08	51,43 ^{cB} ± 0,16	50,60 ^{bA} ± 0,08
PFT	40,84 ^{aB} ± 0,09	36,16 ^{aA} ± 0,15	36,02 ^{aA} ± 0,09

Média de três repetições ± desvio padrão. Médias com letras minúsculas distintas na mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$). Médias com letras maiúsculas distintas na mesma linha apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$). Legenda: PFN=Pão de farinha de arroz nativa; PFF=Pão de farinha de arroz fosfatada; PFT= Pão de farinha de trigo.

Em relação à umidade do miolo, observou-se uma diminuição deste parâmetro com o aumento dos dias de armazenamento. A umidade do miolo do pão de farinha de arroz fosfatada apresentou diferença significativa entre os dias de armazenamento. No entanto, tanto o pão de farinha de arroz nativa quanto o pão de farinha de trigo não apresentaram redução de umidade do miolo do terceiro para o sexto dia de armazenamento.

Estes resultados eram esperados, uma vez que durante o envelhecimento de pães, decorrente da retrogradação do amido, ocorre a redistribuição parcial de umidade, migrando umidade do centro do pão para as regiões externas. Com isso, o miolo tende a perder umidade e a crosta ficar mais úmida, esse fato explica o motivo pelo qual os pães, ao passar dos dias, envelhecem e apresentam o miolo seco e a casca “borrachenta” (GUTKOSKI e SANTOS, 2004; KARIM et al., 2000).

Segundo Capriles e Arêas (2011) pães sem glúten apresentam vida-de-prateleira reduzida em relação aos pães de trigo, pois nestes a estrutura elástica formada pelas proteínas

desnaturadas do glúten ao redor do amido tende a minimizar os efeitos da retrogradação e retardar o ressecamento do miolo.

Comparando a umidade do miolo dos pães sem glúten (PFN e PFF) analisados no mesmo tempo de armazenamento, verificou-se que somente no terceiro dia de armazenamento houve diferença significativa entre os pães, no dia da produção e no sexto dia de armazenamento, o pão de farinha de arroz nativa e o pão de farinha de arroz fosfatada não diferiram significativamente entre si. Os pães de trigo apresentaram umidade do miolo inferior aos pães sem glúten em todos os tempos de armazenamento. Estes resultados podem estar relacionados à maior quantidade de água adicionada na formulação dos pães sem glúten.

Segundo Houben, Hochstotter e Thomas (2012) massas a base de farinha de arroz quando comparadas a massas preparadas com farinha de trigo, necessitam de maior hidratação para alcançar a consistência adequada para a panificação. A maior quantidade de água adicionada em massas de farinha de arroz promove uma melhora considerável da estabilidade da massa durante a mistura.

De acordo com Vulicevic et al., (2004) o teor de umidade é um dos atributos mais sensíveis de qualidade significativamente afetado pelo armazenamento do pão.

Ronda e Ross (2011) ao analisar pães sem glúten elaborados com farinha de arroz verificaram que a umidade do miolo variou de 53,25 a 53,76% e a da crosta ficou entre 28,70 e 31,84%. Em comparação com estes resultados, os pães de farinha de arroz nativa e os de farinha de arroz fosfatada deste estudo apresentaram miolo com menor umidade e a crosta significativamente mais úmida.

Vallejos ao avaliar a umidade do miolo e da crosta de pães sem glúten 1 h e 48 h após a produção verificou um comportamento semelhante ao encontrado no presente trabalho, uma redução na umidade do miolo e uma elevação na umidade da crosta, ao longo do tempo de armazenamento dos pães.

Estudando o efeito de uma embalagem com atmosfera modificada em pães sem glúten, Gallagher et al. (2003) verificaram a redistribuição evidente da água do miolo para a crosta durante o período em que foi testada a embalagem. Os autores relacionaram essa redistribuição de umidade com a dureza, constatando que a dureza da crosta diminuiu, enquanto a textura do miolo ficou mais firme.

Curti et al., (2014) estudaram o efeito de diferentes níveis de glúten no envelhecimento de pães e verificaram que o teor de umidade da crosta aumentou significativamente e a umidade do miolo diminuiu significativamente durante os 7 dias de armazenamento a temperatura ambiente. Segundo os autores a tendência observada em todos

os pães é consequência da migração da água do miolo para a crosta. Ronda et al., (2014) verificou o mesmo comportamento ao analisar o teor de umidade da crosta e do miolo de pães com diferentes tempos de fermentação armazenados a 4°C.

5.5.1.2 Umidade do miolo e da crosta dos pães congelados e armazenados a -24 °C

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados de umidade da crosta e do miolo dos pães submetidos ao armazenamento congelado de -24 °C.

Tabela 11- Umidade da crosta e do miolo dos pães armazenados à temperatura de congelamento de -24°C.

Amostras	1º dia	7º dia	14º dia	21º dia	30º dia
Umidade da crosta (%)					
PFN	40,67 ^{cC} ± 0,04	36,52 ^{cB} ±0,26	36,10 ^{cB} ±0,16	35,25 ^{cA} ±0,67	43,74 ^{cD} ±0,60
PFF	36,69 ^{bC} ± 0,23	33,80 ^{bB} ±0,20	33,08 ^{bB} ±0,43	30,78 ^{bA} ±0,57	40,61 ^{bD} ±0,28
PFT	29,39 ^{aD} ±0,27	27,40 ^{aC} ±0,29	26,35 ^{aB} ±0,42	25,23 ^{aA} ±0,25	27,82 ^{aC} ±0,43
Amostras	1º dia	7º dia	14º dia	21º dia	30º dia
Umidade do miolo (%)					
PFN	52,95 ^{bB} ±0,40	51,07 ^{bA} ±0,62	52,13 ^{bB} ±0,22	55,16 ^{cC} ±0,11	52,46 ^{bB} ±0,24
PFF	52,25 ^{bC} ±0,08	51,86 ^{bA} ±1,57	53,85 ^{cB} ±0,08	53,87 ^{bB} ±0,02	53,27 ^{cB} ±0,12
PFT	40,84 ^{aB} ±0,09	40,60 ^{aB} ±0,14	40,61 ^{aB} ±0,03	40,42 ^{aB} ±0,18	40,08 ^{aA} ±0,05

Média de três repetições±desvio padrão. Médias com letras minúsculas distintas na mesma coluna apresentam diferença estatisticamente significativa entre si (p<0,05). Médias com letras maiúsculas distintas na mesma linha apresentam diferença estatisticamente significativa entre si (p<0,05). Legenda: PFN=Pão de farinha de arroz nativa; PFF=Pão de farinha de arroz fosfatada; PFT= Pão de farinha de trigo.

Analisando a Tabela 11 verifica-se que a umidade da crosta de todos os pães analisados diminuiu do dia da produção até os 21 dias de armazenamento congelado, aumentando do 21º dia ao 30º dia de armazenamento. Em relação ao tempo de armazenamento nota-se que o pão de farinha de arroz nativa e o pão de farinha de arroz

fosfatada não apresentaram diferença significativa no teor de umidade da crosta do 7° ao 14° dia de armazenamento, diferindo nos demais tempos de armazenamento; no pão de trigo só não houve diferença significativa na umidade da crosta em relação ao 7° e 30° dia de armazenamento. No que se refere ao teor de umidade da crosta entre os pães verifica-se que em todos os tempos de armazenamento congelado houve diferença significativa entre os pães analisados.

Na umidade do miolo foram observados os seguintes comportamentos: tanto o pão de farinha de arroz nativa quanto o pão de farinha de arroz fosfatada tiveram a umidade do miolo reduzida do dia da produção ao sétimo dia de armazenamento congelado, após, verificou-se um aumento no teor de umidade até o 21° dia de armazenamento, e uma nova redução no 30° dia. Para o pão de trigo foi encontrada uma redução no teor de umidade do miolo com os dias de armazenamento. No teor de umidade do miolo entre os pães, verificou-se o mesmo comportamento que o teor de umidade da crosta, houve diferença significativa entre os pães analisados em todos os tempos de armazenamento congelado.

De modo geral, tanto os teores de umidade da crosta quando os teores de umidade do miolo dos pães submetidos ao armazenamento congelado apresentaram comportamento inverso ao encontrado no armazenamento à temperatura controlada de 21°C. Enquanto no armazenamento a 21°C a umidade da crosta aumenta, no armazenamento congelado diminui, e a umidade do miolo que no armazenamento a 21°C era reduzida, no armazenamento congelado tende a aumentar com o tempo de armazenamento. Estes resultados demonstram que o congelamento exerce um efeito contrário durante o envelhecimento de pães.

Segundo a teoria de Selomulyo e Zhou (2007) em pães contendo glúten, a quantidade de água congelável, que é a fração de água livre que não se liga ao glúten durante a formação da massa, aumenta com o tempo de armazenamento em condições de baixas temperaturas, aumentando a umidade do miolo, devido a uma redistribuição de água presente no sistema durante o armazenamento congelado, diferente do que ocorre à temperatura ambiente. De acordo com essa teoria, os resultados encontrados para a umidade do miolo do pão de farinha de arroz nativa e do pão de farinha de arroz fosfatada, mesmo não contendo glúten, estariam coerentes.

A redistribuição de água da massa e a recristalização do gelo durante o armazenamento congelado pode induzir à alterações na estrutura e no arranjo de moléculas de amilose e amilopectina, sendo essas mudanças refletidas durante a retrogradação do amido (SELOMULYO E ZHOU, 2007).

Mandala, Polaki e Yanniotis (2009) ao estudar a influência do armazenamento congelado no pão enriquecido com diferentes ingredientes, determinaram a umidade do miolo e da crosta e verificaram uma redistribuição diferente no teor de umidade em função no processo realizado antes do armazenamento congelado. As maiores alterações na distribuição da umidade foram observadas em amostras de pães feitos com massa congelada enquanto as menores alterações do teor de umidade, em pães pré-assados.

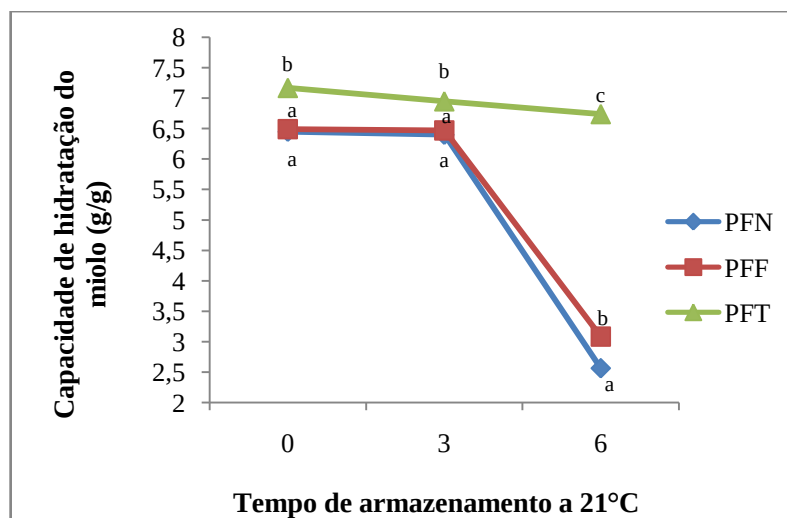
Ronda e Ross (2011) analisando o teor de umidade da crosta e do miolo de pães sem glúten armazenados por 7 dias em três condições (temperatura ambiente, a -14°C e a -28°C) verificaram que o teor de umidade da crosta encontrado nos pães congelados a -14°C foi maior do que a de pães armazenados a -28°C . Os autores atribuíram este teor de umidade superior devido à maior mobilidade e migração da água do miolo durante o armazenamento nesta temperatura.

Segundo Matuda (2004) o processo de envelhecimento de pães é causado principalmente pela transferência de água do miolo para a crosta e pela recristalização do amido durante o armazenamento, sendo que a taxa máxima de recristalização do amido ocorre entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a de fusão cristalina (T_m). Sendo assim, o congelamento previne o envelhecimento do pão, pois cessa o processo de recristalização do amido. Para evitar a retrogradação durante o armazenamento, o pão deve ser estocado em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) onde as reações e a mobilidade das moléculas de água são extremamente baixas. A faixa de temperatura de transição vítrea de pães se encontra entre -9°C e -7°C .

5.5.2 Capacidade de hidratação do miolo

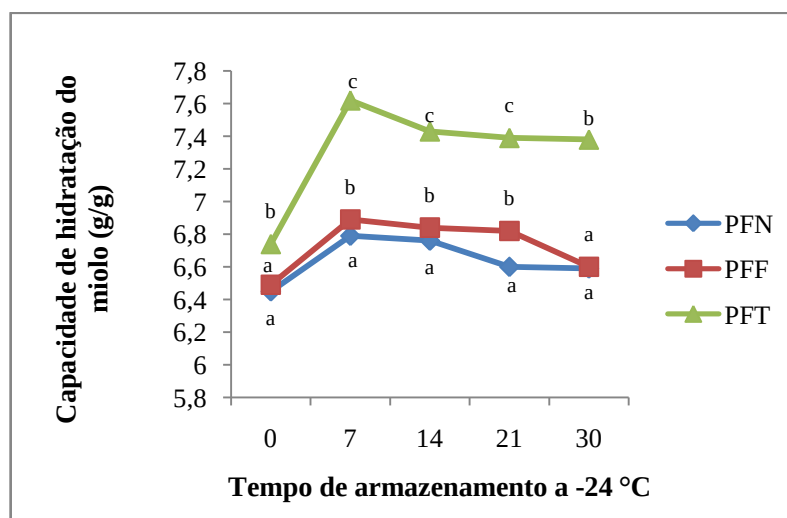
Nas Figuras 15 e 16 está representada a capacidade de hidratação do miolo dos pães armazenados à temperatura controlada de 21°C e dos pães estocados sob armazenamento congelado (-24°C), respectivamente.

Através dos resultados apresentados na Figura 15 é possível observar que a capacidade de hidratação do miolo dos pães armazenados a temperatura de 21°C diminuiu com o tempo de armazenamento. No entanto, entre os pães analisados o que apresenta capacidade de hidratação do miolo significativamente superior em todos os tempos de armazenamento é o pão de trigo, o pão de farinha de arroz nativa e o pão de farinha de arroz fosfatada diferiram significativamente entre si, exceto para o tempo de armazenamento de 6 dias à temperatura de 21°C .

Figura 15- Capacidade de hidratação do miolo dos pães armazenados à temperatura de 21 °C.

PFN=Pão de farinha de arroz nativa; PFF= Pão de farinha de arroz fosfatada; PFT=Pão de farinha de trigo.

Letras distintas referentes ao mesmo dia de armazenamento apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Figura 16- Capacidade de hidratação do miolo dos pães armazenados à temperatura de -24°C.

PFN=Pão de farinha de arroz nativa; PFF= Pão de farinha de arroz fosfatada; PFT=Pão de farinha de trigo.

Letras distintas referentes ao mesmo dia de armazenamento apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Em relação à capacidade de hidratação do miolo dos pães armazenados à temperatura de -24°C, apresentado na Figura 16, verificou-se o seguinte comportamento: todos os pães tiveram um aumento da capacidade de hidratação do miolo do dia em que foram produzidos até o sétimo dia de armazenamento congelado, no entanto o pão de farinha de arroz nativa e o pão de trigo apresentaram uma redução deste parâmetro do 7º até o 21º dia, onde a partir daí, a CHM se manteve praticamente constante até o último dia de

armazenamento congelado (30 dias). O pão elaborado com a farinha de arroz fosfatada permaneceu praticamente constante do 7º até o 21º dia de armazenamento, diminuindo a CHM até o 30º dia de armazenamento congelado.

Da mesma forma que no armazenamento à temperatura de 21°C, o pão de trigo apresentou capacidade de hidratação do miolo significativamente superior em todos os tempos de armazenamento congelado. O pão de farinha de arroz nativa e o pão de farinha de arroz fosfatada diferiram significativamente entre si nos tempos, 7, 14 e 21 dias de armazenamento a -24°C.

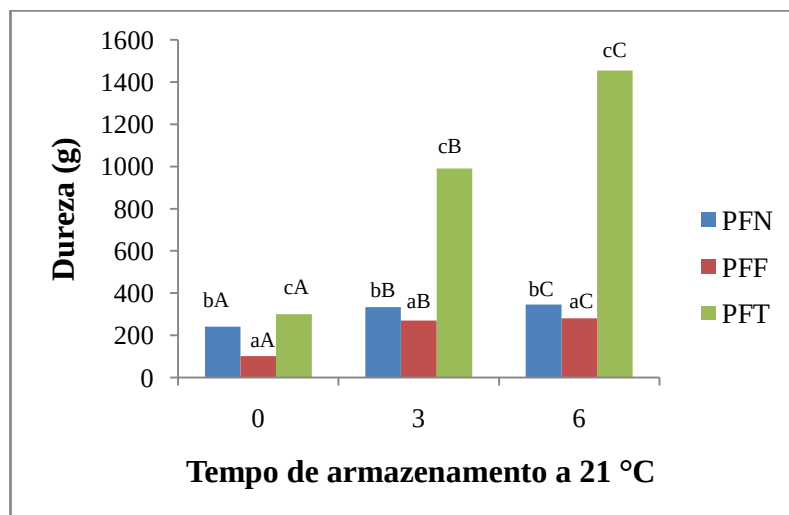
De acordo com Martin, Zeleznack e Hoseney (1991) o processo de envelhecimento dos pães é caracterizado por diversas mudanças nas propriedades do miolo, que estão diretamente associadas ao endurecimento. Essas mudanças incluem o aumento na umidade da crosta, na cristalinidade do amido e na firmeza do miolo, a perda progressiva de sabor, bem como uma diminuição da umidade do miolo e da capacidade de hidratação do miolo. Levando em consideração somente a capacidade de hidratação do miolo, o pão que apresentou menor envelhecimento ao longo do armazenamento, tanto a 21°C quanto a -24°C, foi o pão de trigo, seguido do pão de farinha de arroz fosfatada.

Vallejos (2013) analisou a capacidade de hidratação do miolo de pães sem glúten 1 e 48 h após sua produção e encontrou uma redução de até 24,29% na capacidade de hidratação do miolo após 48 h de armazenamento, sendo que os pães que apresentaram maior preservação da CHM após 48 h foram o pão controle, apresentando o valor de 3,32 por 1 h de armazenamento e o valor de 3,30 após 48 h.

5.5.3 Dureza do miolo e velocidade de endurecimento

A dureza do miolo dos pães submetidos ao armazenamento à temperatura controlada de 21°C e a temperatura de congelamento -24°C estão apresentadas nas Figuras 17 e 18, respectivamente. A velocidade de endurecimento dos pães armazenados a temperatura de 21°C foram: 17,65 g/dia para o pão de farinha de arroz nativa; 29,97 g/dia para o pão de farinha de arroz fosfatada e 192,36 g/dia para o pão de farinha de trigo.

Figura 17- Dureza do miolo dos pães armazenados à temperatura de 21°C.



PFN=Pão de farinha de arroz nativa; PFF= Pão de farinha de arroz fosfatada; PFT=Pão de farinha de trigo.

Médias com letras minúsculas distintas entre as amostras (para o mesmo tempo de armazenamento) apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$). Médias com letras maiúsculas distintas entre os dias de armazenamento (para uma mesma amostra) apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Analizando os resultados apresentados na Figura 17 é possível afirmar que todos os pães apresentaram a mesma tendência, aumentaram a dureza do miolo ao longo dos dias em que ficaram armazenados, apresentando diferença significativa entre os tempos de armazenamento. Embora o pão de farinha de arroz fosfatada tenha apresentado menor dureza em todos os tempos de armazenamento, o pão que apresentou a menor velocidade de endurecimento (17,65 g/dia) foi o de farinha de arroz nativa.

No entanto, esperava-se que o pão de farinha de arroz fosfatada apresentasse uma menor velocidade de endurecimento, uma vez que uma das vantagens da fosfatação é justamente reduzir a retrogradação, responsável pelo aumento da dureza dos pães, o que foi comprovada na análise de propriedades viscoamilográficas da farinha (Tabela 6, item 5.2.2). Com a introdução de grupos fosfato carregados com cargas negativas, ocorre a repulsão entre as moléculas de amilose e amilopectina, com isso, a reassociação entre estas moléculas passa a ser dificultada, reduzindo a retrogradação (BATISTA, SILVA e LIBERATO, SITOHY et al., 2000).

Segundo Demirkessen et al., (2013) o endurecimento do pão sem glúten, que é a maior evidência de envelhecimento, está diretamente relacionado a fatores como a retrogradação do amido, a redistribuição da umidade do centro para a crosta do pão, bem como a reorganização dos grânulos de amido na região amorfa, o que acarreta no aumento da firmeza do miolo, gerando um produto final mais duro e seco.

Novotni et al., (2011) estudaram a influência das propriedades de barreira da embalagem sobre a estabilidade oxidativa de pão de trigo durante armazenamento congelado, e ao determinar a textura do miolo dos pães 1, 24 e 72 h após sua produção mantidos à temperatura ambiente, encontraram os seguintes valores médios para a firmeza do miolo: 69,6 g após 1h; 277,3 g após 24 h e 1801,0 g após 72 h. Os autores relacionaram o aumento da firmeza do miolo com o conteúdo de umidade dos pães, os pães que apresentaram miolos mais secos registraram maior firmeza.

Mandala, Polaki e Yanniotis (2009) verificaram que a redistribuição de umidade durante o armazenamento é um fator que influencia fortemente o endurecimento do miolo e consequentemente o envelhecimento do pão, os autores verificaram um amolecimento da crosta e um aumento da firmeza do miolo em função do tempo, nos diferentes pães de trigo estudados. Este resultado está coerente com o encontrado no presente trabalho, onde o pão de farinha de arroz fosfatada apresentou a menor dureza do miolo, a crosta menos úmida e miolo menos seco quando comparado ao pão de farinha de arroz nativa (Tabela 10) do terceiro ao sexto dia de armazenamento a 21°C.

Ao avaliar a influência da substituição de parte do amido nativo em pães sem glúten por amido de milho de alto teor de amilose, amido acetilado e amido hidroxipropil difosfato, Ziobro et al., (2012) analisaram a textura do miolo dos pães sem glúten no dia em que foram produzidos e 2 e 3 dias após sua produção e constataram que independente do tipo de amido modificado adicionado, a textura aumentou com tempo de armazenamento, sendo a menor dureza observada nos pães adicionados de 15% de amido hidroxipropil difosfato

A diferença observada na dureza do miolo significativamente superior do pão de trigo quando comparado aos pães de farinha de arroz nativa e de farinha de arroz fosfatada pode ser devido à presença da metilcelulose e da transglutaminase na formulação dos pães sem glúten. Algumas pesquisas indicam que a adição de hidrocoloides e de enzimas podem contribuir para a maior retenção de umidade e maciez do miolo durante o armazenamento, prolongando a vida útil de pães sem glúten (ONYANGO et al., 2009).

Os hidrocoloides tornam a massa de pão mais viscosa, melhorando a capacidade de retenção de gás e proporcionando melhorias nas características estruturais e de textura do miolo (LAZARIDOU et al., 2007; DEMIRKESEN et al., 2010). A adição da enzima transglutaminase, que catalisa reações entre proteínas, podendo formar redes proteicas, contribui para a estrutura de pães sem glúten (RENZETTI, BELLO E ARENDT, 2008).

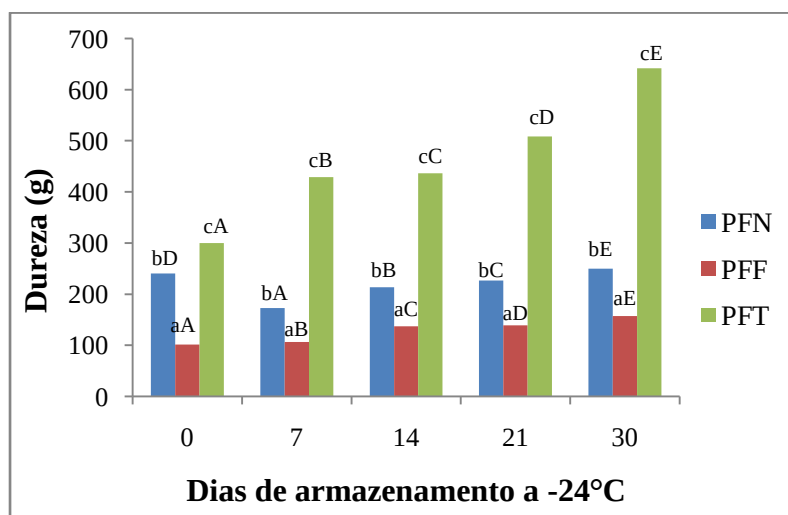
Vale ressaltar que a maior dureza observada nos pães de trigo pode ser explicada também pela textura característica dos pães devido à presença do glúten. Segundo Esteller e

Lannes (2005) o entrelaçamento das proteínas do glúten, obtido pelo processo de mistura com a água e pela energia mecânica fornecida no batimento da massa, resulta em uma rede tridimensional viscoelástica, responsável pela retenção dos gases formados no processo de fermentação. É esta rede que confere ao pão a sua textura elástica característica, apresentando maior resistência à compressão, e consequentemente maiores valores de dureza.

A Figura 18 apresenta a dureza do miolo dos pães congelados a temperatura de -24°C.

A velocidade de endurecimento dos pães armazenados sob congelamento a -24°C foram: 0,3 g/dia para o pão de farinha de arroz nativa; 1,87 g/dia para o pão de farinha de arroz fosfatada e 11,40 g/dia para o pão de farinha de trigo.

Figura 18- Dureza do miolo dos pães congelados a -24°C.



PFN=Pão de farinha de arroz nativa; PFF= Pão de farinha de arroz fosfatada; PFT=Pão de farinha de trigo.

Médias com letras minúsculas distintas entre as amostras (para o mesmo tempo de armazenamento) apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$). Médias com letras maiúsculas distintas entre os dias de armazenamento (para uma mesma amostra) apresentam diferença estatisticamente significativa entre si ($p < 0,05$).

Conforme apresentado na Figura 18, o pão de farinha de arroz fosfatada e o pão de trigo apresentaram o mesmo comportamento, aumentaram a dureza do miolo do tempo zero até o último dia de armazenamento congelado (30 dias) apresentando diferença significativa entre os tempos de armazenamento. No entanto, a dureza do miolo do pão de farinha de arroz nativa comportou-se de outra maneira: diminuiu do tempo zero até o sétimo dia de armazenamento, e a partir deste período aumentou a dureza até o 30º dia. Este resultado não era esperado, uma vez que a tendência é que a dureza do miolo aumente com o

passar dos dias, em função da retrogradação do amido e da redistribuição da umidade que consequentemente causam o endurecimento do pão.

Assim como registrado no armazenamento a 21°C, a velocidade de endurecimento dos pães congelados de farinha de arroz nativa foi inferior aos pães de farinha de arroz fosfatada e de farinha de trigo. Esse fato se deve aos valores registrados para a dureza do miolo do pão de farinha de arroz nativa nos dias 7, 14 e 21 de armazenamento congelado, que se apresentaram mais macios do que o pão avaliado no dia da produção. Porém, ao avaliar a textura nestes dias verificou-se que os alvéolos dos pães se encontravam desuniformes, com alguns buracos (Figura 19). Além disso, os pães se desintegravam ao ser analisados, o miolo se desprendia da crosta, o que dificultava muito a análise de textura, isto acabou influenciando na análise da dureza do miolo, registrando valores abaixo dos valores reais. Este comportamento foi verificado somente nos pães de farinha de arroz nativa, os pães de farinha de arroz fosfatada não apresentaram problemas durante a análise de textura, apresentando alvéolos homogêneos, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 19- Alvéolos desuniformes no miolo dos pães de farinha de arroz nativa.

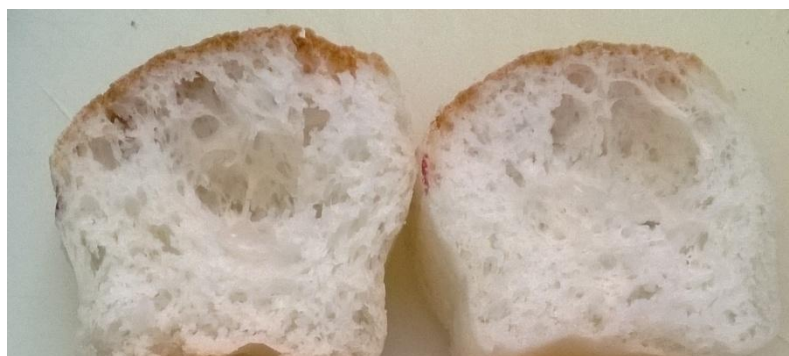
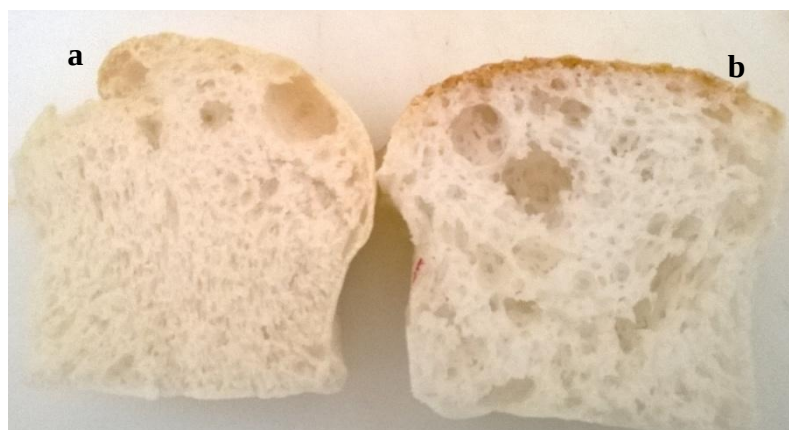


Figura 20- Miolo do pão de farinha de arroz fosfatada (a) e do pão de farinha de arroz nativa (b).



Vallejos (2013) observou um comportamento semelhante no seu estudo. A autora verificou que todos os pães foram endurecendo ao longo do armazenamento. Porém no sexto e nono dias de armazenamento o pão sem glúten controle apresentou uma dureza semelhante a do terceiro dia, onde no momento do teste de compressão, foi notado pela autora que os pães apresentavam uma menor resistência, o miolo se encontrava muito seco e os pães se esfarelavam e rachavam facilmente. No entanto, vale ressaltar que a autora em questão avaliou a vida útil de pães durante 9 dias de armazenamento a temperatura ambiente, ou seja, não teve influência do congelamento como observado no presente trabalho.

Na literatura existem opiniões distintas quanto ao efeito do congelamento no endurecimento de pães sem glúten. Para O'Shea, Arendt e Gallagher (2014) o congelamento retarda o endurecimento do pão, sendo o efeito mais pronunciado quanto maior for o tempo de armazenamento congelado. No entanto, Bárcenas et al. (2003) verificaram que a dureza do miolo bem como a taxa de endurecimento aumenta com o tempo de armazenamento congelado.

Ronda e Ross (2011) avaliaram a firmeza do miolo de pães sem glúten em três condições: pão fresco mantido a temperatura ambiente, pão armazenado a -14°C e pão armazenado a -28°C , sendo que em todas as condições os pães foram avaliados após 7 dias de armazenamento. Os autores observaram que todos os pães tiveram sua firmeza aumentada ao longo do armazenamento, e que entre os pães, o que apresentou maior firmeza em todos os dias de armazenamento foi o pão congelado a -14°C , seguido do pão congelado a -28°C . Segundo os autores, esta diferença na firmeza está diretamente associada com a entalpia de retrogradação, onde para o pão fresco foi registrada uma entalpia de 0,18 J/g, para o pão armazenado a -28°C , 0,39 J/g e 5,19 J / g para o pão armazenado a -14°C .

Segundo Ronda et al., (2011) o aumento da firmeza do miolo em pães sem glúten congelados está diretamente relacionado à redistribuição de água do pão. A difusão de água do miolo para a crosta durante o armazenamento congelado aumenta a firmeza do miolo.

6. CONCLUSÕES

O processo de fosfatação foi eficiente para incorporação de fósforo na farinha de arroz resultando em um nível de fósforo dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira.

A farinha de arroz fosfatada apresentou maior poder de inchamento e maior solubilidade que a farinha de arroz nativa nas condições de temperatura estudadas.

A fosfatação alterou as propriedades viscoamilográficas da farinha de arroz, diminuindo significativamente a tendência a retrogradação, assim como a viscosidade de pico e a queda de viscosidade. Em comparação com a farinha de arroz nativa, a farinha de arroz fosfatada apresentou maior temperatura de pasta, maior viscosidade mínima e maior viscosidade final.

A fosfatação alterou a reologia e diminuiu a perda de água por sinérese das pastas de farinha de arroz, indicando maior estabilidade dos géis quando comparada as pastas de farinha de arroz nativa.

Constatou-se que a fosfatação da farinha de arroz utilizada na produção de pães melhorou as características tecnológicas e diminuiu a dureza do miolo comparado com os pães elaborados com farinha de arroz nativa.

No estudo da estabilidade dos pães ao armazenamento, os pães elaborados com a farinha fosfatada apresentaram características satisfatórias e melhores do que os pães elaborados com farinha nativa.

Como conclusão geral, a fosfatação de farinha de arroz promoveu a melhoria na qualidade dos pães sem glúten e maior estabilidade no armazenamento a 21 °C e a temperatura de congelamento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise sensorial dos pães com portadores da doença celíaca;
- Estudar a retrogradação dos pães durante armazenamento (a 21°C e a -24°C) através da calorimetria diferencial de varredura;
- Estudar a estabilidade dos pães em armazenamento a 4°C;
- Testar diferentes concentrações de tripolifosfato de sódio durante a fosfatação e aplicar a farinha fosfatada em pães;
- Verificar as ligações presentes na farinha fosfatada através da análise de Ressonância Magnética Nuclear;
- Testar outros tipos de modificações químicas para aplicação em pães.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACELBRA. Dados estatísticos. Disponível em: <http://www.acelbra.org.br/2004/estatisticas.php>. Acesso em: 06/11/2014.

AHLBORN, G.J; PIKE, O.A; HENDRIX, S.B; HESS, W.M; HUBER, C.S. Sensory, mechanical, and microscopic evaluation of staling in low-protein and gluten-free breads. **Cereal Chemistry**, v. 82, n.3, p. 328-335, 2005.

ALMEIDA, E.L. **Estudo de pão francês pré-assado congelado elaborado com farinha do trigo integral: influência da formulação, processo e estocagem congelada**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

ALMEIDA, O.P. **Pão de forma sem glúten à base de farinha de arroz**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS (AACC). **Approved Methods of the AACC**. 10th edition. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 2000.

AQUARONE, E; LIMA, U.A; BORZANI, W; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia na produção de alimentos**, v.4, São Paulo: Editora Blücher, 523 p., 2001.

ARAÚJO, H.M.C; ARAÚJO, W.M.C; BOTELHO, R.B.A; ZANDONADI, R.P. Doença celíaca, hábitos e práticas alimentares e qualidade de vida, **Revista de Nutrição**, Campinas, v. 23, n.3, p.467-474, 2010.

BAO, J; KONG, X.; XIE, J., XU, L. Analysis of genotypic and environmental effects on rice starch. 1. Apparent amylose content, pasting viscosity, and gel texture. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 52, p. 6010-6016, 2004.

BÁRCENAS, M.E; ROSELL, C.M. Effect of HPMC addition on the microstructure, quality and aging of wheat bread. **Food Hydrocolloids**, v.19, p. 1037-1043, 2005.

BÁRCENAS, M.E; HAROS, M; BENEDITO, C; ROSELL, C.M. Effect of freezing and frozen storage on the staling of part-baked bread. **Food Research International**, v.36, p. 863–869, 2003.

BARTZ, J; MADRUGA, K.M; KLEIN, B; PINTO, V.Z; DIAS, A.R.G. Propriedades de pasta de amidos de arroz nativo e acetilados. **Brazilian Journal of Food Technology**, p. 78-83, 2012.

BATISTA, W.P; SILVA, C.E.M; LIBERATO, M.C. Propriedades químicas e de pasta dos amidos de trigo e milho fosforilados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.1, p. 88-93, 2010.

BECKER, F.S; EIFERT, E.C; JUNIOR, M.S.S; TAVARES, J.A.S; CARVALHO, A.V. Mudanças químicas e viscoamilográficas em farinhas de diferentes genótipos de arroz submetidas à extrusão. **Ciência Rural**, v.43, n.10, p.1911-1917, 2013.

BORTOLOTTI, C.M. **Caracterização de farinhas de cevada e o efeito da sua incorporação sobre as características sensoriais e de qualidade do pão de forma**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos).Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

BOURNE, M.C. Texture profile analysis. **Food Technology**, v.32, p.62–66, 1978.

BRASIL. Portaria n. 540, de 27 de outubro de 1997. Secretaria da Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. **Aditivos alimentares**. Brasília, DF, 1997. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/portarias/540_97.htm>. Acesso em: 28 de agosto de 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 234, de 19 de agosto de 2002. Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 21 de agosto de 2002.

BRYANT, R.J; KADAN, R.S; CHAMPAGNE, E.T; VINYARD, B.T; BOYKIN, D. Functional and digestive characteristics of extruded rice flour. **Cereal Chemistry**, v.78, n.2, p. 131-137, 2001.

CAMARGO, C.R.O; CAMARGO, C.E.O. Trigo: avaliação tecnológica de novas linhagens. **Bragantia**, v.46, n.2, p. 169-181, 1987.

CAMARGO, C; CIACCO, C. Teste instrumental de Panificação. **Manual de aulas práticas da disciplina Tecnologia de moagem e panificação**. Universidade Estadual de Campinas, 1980.

CAPRILES, V.D; ARÊAS, J.A.G; Avanços na produção de pães sem glúten: Aspectos tecnológicos e nutricionais. **Boletim CEPPA**, v.29, n.1, p. 129-136, 2011.

CARMONA-GARCIA, R; AGUIRRE-CRUZ, A; YEE-MADEIRA, H; BELLO-PEREZ, L.A. Dual modification of banana starch: partial characterization. **Starch/ Stärke**, v.61, p.656-664, 2009.

CAUVAIN, S.P. Outros cereais na panificação, In: CAUVAIN, S.P e YOUNG, L.S. **Tecnologia da panificação**, 2 ed., Barueri, São Paulo: Manole, 2009.

CAUVAIN, S. P. Improving the control of staling in frozen bakery products. **Trends in Food Science and Technology**, v. 9, n. 2, p. 56-61, 1998.

CÉSAR, A.S; GOMES, J.C; STALIANO, C.D; FANNI, M.L; BORGES, M.C. Elaboração de pão sem glúten. **Revista Ceres**, v.53, p. 150-155, 2006.

CLERICI, M. T. P. S., AIROLDI, C; EL-DASH, A. A. Production of acidic extruded rice flour and its influence on the qualities of gluten-free bread. **LWT- Food Science and Technology**, v.42, p. 618-623, 2009.

CLERICI, M. T. P. S; EL-DASH, A. A. Características tecnológicas de farinhas de arroz pré-gelatinizadas obtidas por extrusão termoplástica. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1543-1550, 2008.

CLERICI, M.T.P.S. **Efeito de modificações fosfatada, intercruzada e ácida durante a gelatinização por extrusão da farinha de arroz e sua influência na produção de pão sem glúten.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

COLLA, L.M; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C. Congelamento e descongelamento – sua influência sobre os alimentos, **Vetor**, v.13, p.53-66, 2003.

CURTI, E; CARINI, E; TRIBUZIO, G; VITTADINI, E. Bread staling: Effect of gluten on physic-chemical properties and molecular mobility. **LWT- Food Science and Technology**, v.59, p. 418-425, 2014.

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

DEETAE, P; SHOBSNGOB, S; VARANYANOND, W; CHINACHOTI, P; NAIVIKUL, O; VARAVINIT, S. Preparation, pasting properties and freeze–thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch, **Carbohydrate Polymers** , v.73, p. 351–358, 2008.

DEMIRKESEN, I; CAMPANELLA, O.H; SUMNU, G; SAHIN, S; HAMAKER, B.R. A study on staling characteristics of gluten-free breads prepared with chestnut and rice flours. **Food Bioprocess Technology**, p.806-820, 2013.

DEMIRKESEN, I; MERT, B; SUMNU, G; SAHIN, S. Rheological properties of gluten free bread formulations. **Journal of Food Engineering**, v. 96, p. 295–303, 2010.

EL-DASH, A.; CABRAL, L. C.; GERMANI, R. **Tecnologia de farinhas mistas.** Empresa Brasileira de Pesquisa, Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos. – Brasília: EMBRAPA-SPI, 1994.

EL-DASH, A. A. Standardized mixing and fermentation procedure for experimental baking test. **Cereal Chemistry**, v.55, n.4, p.436-446, 1978.

EL HALAL, S. L. M; COLUSSI, R; PINTO, V.Z; BARTZ, J; RADUNZ, M; CARREÑO, N.L.V; DIAS, A.R.G; ZAVAREZE, E.R. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidized barley starches, **Food Chemistry**, p. 247–256, 2015.

ESCOUTO, L. F. S. **Pré-mistura para pão sem glúten usando derivados da mandioca**. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2004.

ESTELLER, M.S; LANNES, S.C.S. Parâmetros complementares para fixação de identidade e qualidade de produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.4, 802-806, 2005.

EVANGELHO, J.A; PINTO, V.Z; ZAVAREZE, E.R; VANIER, N.L; DIAS, A.R.G; BARBOSA, L.M.P. Propriedades tecnológicas e nutricionais de pães preparados com diferentes proporções de farinha de arroz e farinha de arroz extrusada, **Revista Brasileira Agrociência**, v.18, n.4, p.264-282, 2012.

FAO – Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em 29 de agosto de 2014.

FASANO, A; ARAYA, M; BHATNAGAR, S; CAMERON, D; CATASSI, C; DIRKS, M; MEARIN, M.L; ORTIGOSA L; PHILLIPS, A. Federation of international societies of pediatric gastroenterology, hepatology, and nutrition consensus report on celiac disease. **Journal of pediatric gastroenterology and nutrition**, v. 47, n. 2, p. 214-219, 2008.

FERREIRA, S.M.R; OLIVEIRA, P.V; PRETTO, D. Parâmetros de qualidade do pão francês. **Boletim CEPPA**, v.19, n.2, p.301-318, 2001.

FIGUEIRA, F.S. **Produção de pão sem glúten enriquecido com *Spirulina platensis***. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

FURLÁN, L.T.R; PADILLA, A.P; CAMPDERRÓS, M.E. Improvement of gluten-free bread properties by the incorporation of bovine plasma proteins and different saccharides into the matrix. **Food Chemistry**, v.170, p. 255-257, 2015.

GALLAGHER, E; GORMLEY, T.R; ARENDT, E.K. Recent advances in the formulation of gluten-free cereal-based products. **Trends in Food Science & Technology** v. 15, p.143–152, 2004.

GALLAGHER, E.; GORMLEY, T. R.; ARENDT, E. K.; Crust and crumb characteristics of gluten free breads. **Journal of Food Engineering**. v. 56, p. 153-161, 2003.

GIUBERTI, G; GALLO, A; CERIOLI, C; FORTUNATI, P; MASOERO, F. Cooking quality and starch digestibility of gluten free pasta using new bean flour. **Food Chemistry**, v. 175, p. 43-49, 2015.

GOESAERT, H; KESSOGLOU, V; TZIA, C. Quality and safety characteristics of bread made from frozen dough. **Trends in Food Science and Technology**, v.14, n.3, p.99-108, 2005.

GUERREIRO, L. **Produtos de panificação**. SBRT Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, dezembro de 2006. Disponível em <http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt-dossie27.pdf>. Acesso em 04 de setembro de 2014.

GULARTE, M.A; LA HERA, E; GOMÉZ, M; ROSELL, C.M. Effect of different fibers on batter and gluten free layer cake properties. **LWT – Food Science and Technology**, v.48, n. 2, p. 209-214, 2012.

GULARTE, M. A.; GÓMEZ, M.; ROSELL, C. M. Impact of legume flours on quality and in vitro digestibility of starch and protein from gluten-free cakes. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 8, p. 3142-3150, 2012.

GUTKOSKI, L.C; BREHM, C.M; SANTOS, E; MEZZOMO, N. Efeito de ingredientes na qualidade da massa de pão de forma congelada não fermentada durante o armazenamento. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n.3, p. 460-467, 2005.

GUTKOSKI, L.C; SANTOS, E. Estudo de formulação na produção de pão francês congelado não fermentado. **Agrociência**, v.10, n. 3, p. 347-352, 2004.

HADNADEV, T. R. D.; TORBICA, A. M.; HADNADEV, M. S. Influence of buckwheat flour and carboxymethyl cellulose on rheological behaviour and baking performance of gluten-free cookie dough. **Food Bioprocess and Technology**, v. 6, n. 7, p. 1770-1781, 2013.

HEO, S; LEE, S.M; SHIM, J.H; YOO, S.H; LEE, S. Effect of dry- and wet-milled rice flours on the quality attributes of gluten-free dough and noodles. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p.213–217, 2013.

HOUBEN A; HOCHSTOTTER, A; THOMAS, B; Possibilities to increase the quality in gluten-free bread production: an overview, **European Food Research & Technology**, v.235, p.195–208; 2012.

HUSBY, S. et al. European society for pediatric gastroenterology, hepatology, and nutrition guidelines for the diagnosis of coeliac disease **Journal of pedriatric gastroenterology and nutrition**, v. 54, n. 1, p. 136-160, 2012.

JIAMJARIYATAM, R; KONGPENSOOK, V; PRADIPASENA, P. Effects of amylose content, cooling rate and aging time on properties and characteristics of rice starch gels and puffed products. **Journal of Cereal Science**, v. 61, p.16-25, 2015.

JYOTHI, A.N; SAJEEV, M.S; MOORTHY, S.N; SREEKUMAR, J; Rajasekharan, K.N. Microwave-assisted synthesis of cassava starch phosphates and their characterization. **Journal of Root Crops** , v. 34 n. 1, p. 34-42, 2008.

KADAN, R.S.; BRYANT, R.J.; PEPPERMAN, A.B. Functional Properties of Extruded Rice Flours. **Journal of Food Science**, v.68, n.5, p.1669-1672, 2003.

KARIM, A.A; TOON, L.C; LEE, V.P.L; ONG, W.Y; FAZILAH, A; NODA,T. Effects of Phosphorus Contents on the Gelatinization and Retrogradation of Potato Starch. **Journal of Food Science**, v.72, n.2, p. 132-138, 2007.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, Barking, v. 71, n. 1, p. 9-36, 2000.

KAUR, B; ARIFFIN, F; BHAT, R; KARIM, A.A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398- 404, 2012.

KLEIN, B; PINTO, V.Z; VANIER, N.L; ZAVAREZE, E.R; COLUSSI, R; EVANGELHO, J.A; GUTKOSKI, L.C; DIAS, A.R.G, Effect of single and dual heat–moisture treatments on properties of rice, cassava, and pinhao starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 1578-1584, 2013.

KOO, S.H; LEE, K.Y; LEE, H.G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. **Food Hydrocolloids**, v. 24, p. 619-625, 2010.

KOTZE, S.L.M; Doença Celíaca. **Jornal Brasileiro de Gastroenterologia**, v.6, n.1, p. 23-34, 2006.

KRINGEL, D.H; SCHMIELE, M; NABESHIMA, E.H; CHANG, Y.K. Modificação química por fosfatação de farinha de arroz com tripolifosfato de sódio. **Anais do 5º Simpósio Brasileiro de Qualidade de Arroz**, p. 348- 353, 2012.

LAZARIDOU, A; DUTA, D; PAPAGEORGIOU, M; BELC, N; BILIADERIS, C.G.
Effects of hydrocolloids on dough rheology and bread quality parameters in gluten-free formulations. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 3, p. 1033-1047, 2007.

LEE, A.R; NQ, D.L; ZIVIN, J; GREEN, P.H. Economic burden of a gluten-free diet. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, v. 20, n.5, p.423-430, 2007.

LEACH, H. W.; McCOWEN, L. D.; SCHOCH, T. J. Struture of the starch granule I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v.36, p. 534-544, 1959.

LEONEL, M; FERRARI, T.B; SARMENTO, S.B.S; OLIVEIRA, M.A. Planting time, developmental stages and characteristics of roots and starch of *Pachyrhizusahipa*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.62, p. 528-533, 2005.

LIMBERGER, V.M; SILVA, L.P; EMANUELLI, T; COMARELA, C.G; PATIAS, L.D. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos, **Química Nova**, v.31, n.1, p.84-88, 2008.

LIMBERGER, V.M. **Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos**. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

LIN, Q.L ; XIAO, H. X; FU, X.J; TIAN, W; LI, L.H; YU, F.X. Physico-chemical properties of flour, starch, and modified starch of two rice varieties. **Agricultural Sciences in China**, v. 10, p. 960-968, 2011.

LÓPEZ, O.V; GARCÍA, M.A; ZARITZKY, N.E. Film forming capacity of chemically modified corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 573–581, 2008.

MANDALA, I; POLAKI, A; YANNIOTIS, S. Influence of frozen storage on bread enriched with different ingredients. **Journal of Food Engineering** , v. 92, p. 137–145, 2009.

MARCO, C; ROSELL, C.M. Breadmaking performance of protein enriched gluten-free breads, **European Food Research & Technology**, v. 227, n.4, p.1205-1213, 2008a.

MARCO, C; ROSELL, C.M. Effect of different protein isolates and transglutaminase on rice flour properties. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p.132–139, 2008b.

MARTI, A.; SEETHARAMAN, K.; PAGANI, M. A. Rice-based pasta: a comparison between conventional pasta-making and extrusion cooking. **Journal of Cereal Science**, v. 52, n. 3, p. 404-409, 2010.

MARTIN, M.L., HOSENEY, R.C. A mechanism of bread firming. II. Role of starch hydrolyzing enzymes. **Cereal Chemistry**, v.68, n.5, p.503-507, 1991.

MARTINÉZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz:** Guía de estudio para ser usada como complemento de la unidad auditiva sobre el mismo tema. 3.ed. Cali: CIAT, 1989. 73p.

MATOS, M.E.; ROSELL, C.M. Relationship between instrumental parameters and sensory characteristics in gluten-free breads. **European Food Research and Technology**, v.235, n.1, p.107-117, 2012.

MATUDA, T.G. **Análise térmica da massa de pão francês durante os processos de congelamento e descongelamento: otimização do uso de aditivos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

MEZAIZE, S.; CHEVALLIER, S.; LE BAIL, A.; DE LAMBALLERIE, M.; Optimization of gluten-free formulations for french-style breads. **Journal of Food Science**, v.74, n.3, p.140-146, 2009.

MOORE, M.M.; SCHOBBER, T.J.; DOCKERY, P.; ARENDT, E.K. Textural comparisons of gluten-free and wheat-based doughs, batters, and breads. **Cereal Chemistry**, v.81, n.5, p.567-575, 2004.

MORIKAWA, K; NISHINARI, K. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p. 241- 247, 2000.

MOSSMANN, D.L. **Elaboração de biscoito salgado sem glúten.** Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MOURA, F.A; SILVA, L.P; WALTER, M; KAMINSKI, T.A. Inovações e diversificação de produtos na indústria de arroz. **Qualidade de arroz da pós-colheita ao consumo.** Pelotas: Editora UFPel, cap. 12, p. 179-192, 2012.

MURTHY, K. V. R.; REY, L.; BELON, P. Photoluminescence and thermally stimulated luminescence characteristics of rice flour. **Journal of Luminescence**, v. 122-123, n. 1, p. 279-283, jan./apr. 2007.

NABESHIMA, E.H. **Desenvolvimento de massas alimentícias instantâneas de arroz, pelo processo, pelo processo de extrusão termoplástica, utilizando farinhas quimicamente modificadas**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

NABESHIMA, E. H; EL-DASH, A.A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **Boletim CEPPA**, v. 22, n.1, p. 107-120, 2004.

NOVOTNI, D; CURIC, D; GALIC, K; SKEVIN, D; NEDERAL, S; KRALJIC, K; GABRIC, D; JEZEK, D. Influence of frozen storage and packaging on oxidative stability and texture of bread produced by different processes. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p.643-649, 2011.

NUNES, M.H.B; MOORE, M.M; RYAN, L.A.M; ARENDT, E.K. Impacto of emulsifiers on the quality and rheological properties of gluten-free breads and batters. **European Food Research and Technology**, v.228, p.633-642, 2009.

OLIVEIRA, T.P. **Caracterização de amidos de rizomas do *Hedychium coronarium* (Lírio-do-brejo) in natura e modificados por fosfatação**. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares), Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2012.

ONYANGO, C.; UNBEHEND, G.; LINDHAUER, M. G. Effect of cellulose-derivatives and emulsifiers on creep-recovery and crumb properties of gluten-free bread prepared from sorghum and gelatinised cassava starch. **Food Research International**, v.42, n.8, p.949–955, 2009.

ORECCHIO, S; AMORELLO, D; RASO, M; BARRECA, S; LINO, C; DI GAUDIO, F. Determination of trace elements in gluten-free food for celiac people by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v.116, p. 163-172, 2014.

- OSELLA, C.A.; SÁNCHEZ, H.D.; CARRARA, C.R.; de la TORRE, M.A.; BUERA, M.P. Water redistribution and structural changes of starch during storage of gluten free bread. **Starch/Stärke**, v. 57, p. 208-216, 2005.
- O'SHEA, N; ARENDT, E; GALLAGHER, E. State of the Art in Gluten-Free Research. **Journal of Food Science**, v.79, n.6, p. 1067-1076, 2014.
- PASCHALL, E. F. Phosphorylation with inorganic phosphate salts. In: WHISTLER, R.L. **Methods in Carbohydrate Chemistry: Starch**. New York: Academic Press. 1964. v. 4; p. 214–296.
- PASSAUER, L; BENDER, H; FISCHER, S. Synthesis and characterisation of starch phosphates. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 809–814, 2010.
- PEI-LING, L; QING, Z; QUN, Z; XIAO-SONG, H; JI-HONG, W. Effect of high hydrostatic pressure on modified noncrystalline granular starch of starches with different granular type and amylase content. **LWT - Food Science and Technology**, v.47, p. 450-458, 2012.
- PEREIRA, J.M. **Aplicação de β -glicana e amido oxidado de aveia em pães elaborados com farinha de arroz**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.
- PEREIRA, L.D; ASCHERI, D.P.R. Efeitos do tempo de reação em função da concentração de tripolifosfato de sódio sobre as propriedades físicas e químicas do amido da fruta-de-lobo (*SolanumLycocarpum*). **Revista Agrotecnologia**, v.2, n.2, p.82-97, 2011
- PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structure of starch components and their contribution to the architecture of starch granule: a comprehensive review. **Starch/Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389-420, 2010.

PIZZINATTO, A.; MAGNO, C. P. R. S.; CAMPAGNOLLI, D. M. F.; VITTI, P.; LEITAO, R. F. F. **Avaliação tecnológica de produtos derivados de farinha de trigo (pão, macarrão, biscoito)**. Campinas, 3ª Edição, 54 p, 1993.

POLESI, L. F. Amido resistente: aplicações e métodos de produção. **Boletim CEPPA**, v. 29, n. 2, p. 211-222, 2011.

POLNAYA, F.J; HARYADI, H; MARSENO, D.W; CAHYANTO, M.N. Effects of phosphorylation and cross-linking on the pasting properties and molecular structure of sago starch. **International Food Research Journal** v.20, n.4, p. 1609-1615, 2013.

PONTES, A.E.R. **Desenvolvimento de pão de forma sem adição de açúcares, gorduras e emulsificantes, com o uso de enzimas e amido de mandioca modificado**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

PUNCHA-ARNON, S; UTTAPAP, D. Rice starch vs. rice flour: Differences in their properties when modified by heat–moisture treatment. **Carbohydrate Polymers**, p. 85-91, 2013.

RAMOS, N.C; PIEMOLINI-BARRETO, L.T; SANDRI, I.G. Elaboração de pré-mistura para bolo sem glúten. **Alimentos e Nutrição**, v.23, n.1, p. 33-38, 2012.

RECHSTEINER, M.S. **Desenvolvimento de amidos fosfatados de batata-doce e mandioca e aplicação como substitutos de gordura em sorvetes**. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2009.

RENZETTI, S.; BELLO, F.D.; ARENDT, E.K. Microstructure, fundamental rheology and baking characteristics of batters and breads from different gluten-free flours treated with a microbial transglutaminase. **Journal of Cereal Science**, v.48, n.1, p.33-45, 2008.

RIEMSDIJK, L.E; GOOT, A.J; HAMER, R.J; BOOM, R.M. Preparation of gluten-free bread using a meso-structured whey protein particle system. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 355-361, 2011.

ROCHA, T.S; DEMIATE, I.M; FRANCO, C.M.L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioquinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*), **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, p. 620-628, 2008.

RONDA, F; QUILEZ, J; PANDO, V; ROOS, Y.H. Fermentation time and fiber effects on recrystallization of starch components and staling of bread from frozen part-baked bread. **Journal of Food Engineering**, v.131, p.116-123, 2014.

RONDA, F.; ROOS, Y. H.; Staling of fresh and frozen gluten-free bread. **Journal of Cereal Science**, v.53, p.340-346, 2011.

RONDA, F., CABALLERO, P.A., QUILEZ, J., ROOS, Y.H. Staling of frozen partly and fully baked breads. Study of the combined effect of amylopectin recrystallization and water content on bread firmness. **Journal of Cereal Science**, v. 53, p. 97-103, 2011.

RUBIO-TAPIA, A.; MURRAY, J.A. Celiac disease. **Current Opinion in gastroenterology**, v. 26, n.2, p. 116-22, 2010.

RUSSELL, P. Shelf-life and staling. In: BROWN, J. (Ed.). **The Master Baker's Book of Breadmaking**. 2. ed. Rickmansworth: Turret Wheatland, p. 431-440, 1985.

SABLANI, S.S; BAIK, O; MARCOTTE, M. Neural networks for predicting thermal conductivity of bakery products. **Journal of Food Engineering**, v.52, p.299-304, 2002.

SANDHU, K. S.; SINGH, N. Some properties of corn starches II: physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1499-1507, 2007.

SANG, Y; SEIB, P.A; HERRERA, A.I; PRAKASH, O; SHI, Y.C. Effects of alkaline treatment on the structure of phosphorylated wheat starch and its digestibility, **Food Chemistry**, v.118, p. 323-327, 2010.

SCHAMNE, C. **Obtenção e caracterização de produtos panificados livres de glúten**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

SCIARINI, L.S; RIBOTTA, P.D; LEON, A.E; PEREZ, G.T. Incorporation of several additives into gluten free breads: Effect on dough properties and bread quality. **Journal of Food Engineering**, v.111, p. 590–597, 2012.

SELMO, M.S. **Efeito da adição de metilcelulose, transglutaminase e *Spirulina* nas características tecnológicas e nutricionais de pães de farinha de arroz**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

SELOMULYO, V.O; ZHOU, W. Frozen bread dough: Effects of freezing storage and dough improvers. **Journal of Cereal Science**, v. 45, p. 1-17, 2007.

SHAN-SHAN, S; GUO-QING, H. Process optimization for cassava starch modified by octenyl succinic anhydride. **Procedia Engineering**, v. 37, p. 255 – 259, 2012.

SHIRAI, M.A; HAAS, A; FERREIRA, G.F; MATSUGUMA, L.S; FRANCO, C.M.L; DEMIATE, I.M. Características físico-químicas e utilização em alimentos de amidos modificados por tratamento oxidativo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2, p. 239-247, 2007.

SILVA, R.F; ASCHERI, J.L.R; PEREIRA, R.G.F.A. Composição proximal e perfil de aminoácidos de arroz e pó de café. **Alimentos e Nutrição**, v.18, n.3, p. 325-330, 2007.

SILVA, G.O; TAKIZAWA, F.F; PEDROSO, R.A; FRANCO, C.M.L; LEONEL, M; SARMENTO, S.B.S; DEMIATE, I.M. Características físico químicas de amidos modificados de grau alimentícios comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 188- 197, 2006.

SILVA, M.E.M.P; YONAMINE, G.H; MITSUIKI, L. Desenvolvimento e avaliação de pão francês caseiro sem sal. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.6, n.2, p.229-236, 2003.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. J. Factors influencing the physic-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. **Food Hydrocolloids**, v.21, p.1-22, 2007.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SODHI, N. S.; GILL, B.S. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Review. **Food Chemistry**, v. 81, p. 219-231, 2003.

SITOHY, M. Z.; EL-SAADANY, S.S.; LABIB, S.M.; RAMADAN, M.F. Physicochemical properties of different types of starch phosphate monoesters. **Starch/Stärke**.v.52, n.4, p.101-105, 2000.

SMITH, R. J.; CARUSO, J. Determination of phosphorus. In: WHISTLER, R. L. (Ed.). **Methods in carbohydrate chemistry: starch**. New York: Academic Press, 1964. p. 42-46.

SOLLID, L.M.; KHOSLA, C. Future therapeutic options for celiac disease. **Nature Clinical Practice: Gastroenterology & Hepatology**, v. 2, n.3, p.140-147, 2005.

SOARES, R.M.D, **Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.)**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

STAHL, J.A; LOBATO, L.P; BOCHI, V.C; KUBOTA, E.H; GUTKOSKI, L.C; EMANUELLI, T. Physicochemical properties of Pinhão (*Araucaria angustifolia*, Bert, O. Ktze) starch phosphates. **LWT-Food Science and Technology**, v. 40, p.1206–1214, 2007.

STORCK, C.R; PEREIRA, J.M; PEREIRA, G.W; RODRIGUES, A.O; GULARTE, M.A.; DIAS, A.R.G.. Características tecnológicas de pães elaborados com farinha de arroz e transglutaminase. **Brazilian Journal of Food Technology**. Preprint Series, n.12, p. 71-77, 2009.

STORCK, C.R; ZAVAREZE , E.R; GULARTE , M.A; ELIAS, M.C; ROSELL,C.M; DIAS, A.R.G. Protein enrichment and its effects on gluten-free bread characteristics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, p.346-354, 2013.

SUMNU, G; KOKSEL, F; SAHIN, S; BASMAN, A; VENKATESH, M. The effects of xanthan and guar gums on staling of gluten-free rice cakes baked in different ovens. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 87–93, 2010.

SUSANNA, S.; PRABHASANKAR, P. A study on development of gluten free pasta and its biochemical and immunological validation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 613-621, 2013.

TACK, G. J; VERBEEK, W.H.M; SCHREURS, M.W.J; MULDER, C.J.J. The spectrum of celiac disease: epidemiology, clinical aspects and treatment. **Nature reviews – gastroenterology and hepatology**, v. 7, n. 4, p. 204-213, 2010.

TAVARES, A.C.K; ZANATTA, E; ZAVAREZE, E.R; HELBIG, E; DIAS, A.R.G.The effects of acid and oxidative modification on the expansion properties of rice flours with varying levels of amylose. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, p.1213-1219, 2010.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. Review: Starch composition fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-165, 2004.

TEDRUS, G de A. S.; ORMENESE, R. de C. C.; SPERANZA, S. M.; CHANG, Y. K; BUSTOS, F. M.. Estudo da adição de vital glúten à farinha de arroz, farinha de aveia e amido de trigo na qualidade de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 21, n. 1, 2001.

TORBICA, A.; HADNADEV, M.; HADNADEV, T. Rice and buckwheat flour characterisation and its relation to cookie quality. **Food Research International**, v. 48, n. 1, p. 277-283, 2012.

VALLEJOS, V.B. **Estudo da vida útil de pão sem glúten: avaliação e efeito de aditivos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2013.

VELÁZQUEZ, N. et al. Using white sorghum flour for glúten-free breadmaking. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, p.1-7, 2011.

VULICEVIC, I.R; ABDEL-AAL, E-S.M; MITTAL, G.S; LU, X. Quality and storage life of par-baked frozen breads. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, p. 205-213, 2004.

WALLY, A.P. S. **Propriedades físico-químicas e nutricionais de farinhas mistas de trigo, arroz e soja para a elaboração de pães**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial), Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2007.

WATTANCHANT, S.; MUHAMMAD, K.; HASHIM, D.; RAHMAN, R.A. Effect of cross-linking reagents and hydroxypropylation levels on dualmodified sago starch properties. **Food Chemistry**, 80, p. 463-471, 2003.

WEBER, F. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P; CHANG, Y. K. Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n.4, p. 748-753, 2008.

WITCZAK, M; JUSZCZAK, L; ZIOBRO, R; KORUS, J. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread.Part I: Rheological and thermal properties of gluten-free dough. **Food Hydrocolloids**, v. 28, p. 353-360, 2012.

WONGSAGONSUP, R; PUJCHAKARNA, T; JITRAKBUMRUNG, S; CHAIWAT, W; FUONGFUCHAT, A; VARAVINIT, S; DANGTIPE, S; SUPHANTHARIKA, M. Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 656–665, 2014.

YOUSIF, E.I; GADALLAH, M.G.E; SOROUR, A.M. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. **Annals of Agricultural Science** , v. 57,p. 19–27, 2012.

ZAMORA, A. Carbohydrates – Chemical Structure. Disponível em: <<http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates2.html>> Acesso em: 13 de novembro de 2014.

ZANDONADI, R.P; BOTELHO, R.B.A; GANDOLFI, L; GINANI, J.S; MONTENEGRO, F.M; PRATESI, R. Green banana pasta: an alternative for gluten-free diets. **Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics**, v. 112, n. 7, p. 1068-1072, 2012.

ZAVAREZE, E.R; DIAS, A.R.G. Propriedades físico-químicas, funcionais e aplicações de amido de arroz. **Qualidade de arroz da pós-colheita ao consumo**. Pelotas: Editora UFPel, cap. 10, p. 161-171, 2012.

ZAVAREZE, E.R; DIAS, A.R.G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p.317–328, 2011.

ZAVAREZE, E.R; PEREIRA, J.M; MOURA, F.A; SPIER, F; HELBIG, E; DIAS, A.R.G. Teor de amido resistente e perfil de textura de amidos de arroz com diferentes níveis de amilose modificados hidrotermicamente. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. IISSA, p. 96-101, 2010.

ZHANG, B; ZHAO,Y; LI, X; ZHANG, P; LI, L; XIE, B; CHEN, L. Effects of amylose and phosphate monoester on aggregation structures of heat-moisture treated potato starches, **Carboydrate Polymers**, v. 103, p.228-233, 2014.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science andTechnology**, v. 37, p. 849-868, 2002.

ZIOBRO, R; JAROSKAW, K; WITCZAK, M; JUSZCZAK, L. Influence of modified starches on properties of gluten-free dough and bread. Part II: Quality and staling of gluten-free bread. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 68-74, 2012.