FABRÍCIO DE SOUZA RESENDE

**EFEITO DO CONGELAMENTO SOBRE A MICROESTRUTURA DA
MASSA DO PÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

São Paulo
2011

FABRÍCIO DE SOUZA RESENDE

**EFEITO DO CONGELAMENTO SOBRE A MICROESTRUTURA
DA MASSA DO PÃO**

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Prof^a. Dra. Titular Carmen
Cecília Tadini

São Paulo
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de agosto de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Resende, Fabrício de Souza

**Efeito do congelamento sobre a microestrutura da massa do
pão / F.S. Resende. -- ed.rev. -- São Paulo, 2011.
109 p.**

**Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Congelamento (Estudo) 2. Propriedade (Propriedades ter-
micas) 3. Panificação (Desempenho) 4. Goma (Incorporação)
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento
de Engenharia Química II. t.**

Aos meus pais Miguel e Nazaré e
meus irmãos Fabiano e Viviane.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Carmen Tadini, pela oportunidade, pelo grande incentivo e aprendizado ao longo do trabalho.

Aos excelentes professores das disciplinas cursadas no mestrado por proporcionarem um ensino público de qualidade.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica por proporcionar uma excelente estrutura para a realização do trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

À Danisco e ao Moinho Pacífico pelas amostras doadas.

Ao professor Jorge Gut pela presteza na parte experimental e sempre que necessário.

Aos professores Pedro de Alcântara e Augusto Neiva pelas sugestões na banca de qualificação.

Ao professor Cláudio Augusto Oller do Nascimento do Laboratório de Simulação e Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química por disponibilizar o uso do equipamento para análise de DSC.

Ao professor Reinaldo Bazito por autorizar a coleta e aos funcionários Luiz César e Renato Colombo por fornecerem o nitrogênio para análise de DSC nas muitas vezes que foi preciso.

À bolsista de IC Glória Beer pela ajuda no início do trabalho.

À María Veronica pela ajuda com os ensaios no equipamento de DSC.

À Liz Zanchetta e Mariana Brumatti pela cooperação na leitura dos dados e correções dos textos escritos para MEV.

À colega Otília Texeira pelo convívio e estudo conjunto nas disciplinas cursadas desde o início do mestrado. Às colegas Diana Sanchez e Ana Cristina pela ajuda na parte experimental e interpretação dos resultados.

Aos técnicos Ivan Nunes e Tadeu Frutuoso pela ajuda fornecida no decorrer do trabalho. Aos funcionários Vanessa Duarte e Andres de Paula por todo o apoio.

Às colegas Helena de Fazio, Nathalia Aliberti, Viviane Kechichian e Carola Gutierrez pelo convívio diário e confraternizações sempre descontraídas.

Aos grandes amigos Marco Brasiel e Danilo Dias pela ajuda jamais negada e pelos muito incentivos, além dos amigos Débora Machado, Danilo Nunes e Bráulio Garcia por terem se tornado a minha família durante a morada em São Paulo.

Aos meus pais por estarem presentes em todos os momentos de minha vida. Aos meus irmãos Fabiano e Viviane grandes incentivadores em todos os momentos. À meu afilhado Vinícius e minha sobrinha Fabiana, por tornar os dias sempre melhores.

À todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

A qualidade global da massa de pão congelada por um longo período é um desafio para indústria de panificação. O uso de diferentes técnicas pode ajudar a explicar os danos sofridos à massa de pão durante o congelamento e armazenamento congelado. A presença de água na forma de cristais de gelo foi vista como a principal causa de defeitos à estrutura da massa. Gomas guar e xantana foram incorporadas às massas para contornar os danos causados pelo congelamento. Das análises térmicas conduzidas em calorímetro de varredura diferencial foi possível quantificar a quantidade de gelo presente na massa. A adição de (0,125 a 0,250) g/100g de goma guar e de (0,214 e 0,250) g/100g de goma xantana diminuíram os valores de entalpia na massa ao longo do armazenamento congelado. A fração de gelo foi menor e mais estável nas massas contendo (0,125 e 0,250) g/100g de goma guar ou xantana. O valor da atividade de água diminuiu nas massas contendo goma guar e com níveis mais altos de goma xantana, após o ciclo de congelamento e descongelamento e 170 dias de armazenamento. Alterações na estrutura das massas foram medidas e visualizadas pela análise de textura e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Adição de goma xantana e principalmente de goma guar às massas aumentaram a resistência à extensão após 170 dias de armazenamento congelado. A extensibilidade não foi influenciada pela adição de gomas e manteve estabilidade nos períodos de armazenamento estudados. A MEV ajudou a explicar os danos causados à rede de glúten pelos cristais de gelo ao longo do armazenamento congelado. A massa sem gomas apareceu com pequenos danos na rede de glúten com 21 dias de armazenamento e estes danos aumentaram progressivamente por até 170 dias, mostrando um glúten menos contínuo, mais rompido e separado dos grânulos de amido. As massas contendo gomas minimizaram, mas não evitaram os danos causados ao longo do armazenamento congelado.

Palavras-chave: Massa de pão congelada. Goma guar. Goma xantana. Glúten. Amido.

ABSTRACT

The global quality of the frozen bread dough for long periods of frozen storage is the challenge to bakery industry. The use of different techniques could help to explain the damages caused in the frozen dough during the freezing and along frozen storage time. The presence of water as ice crystals was the main cause of damage on the dough structure. In order to minimize the freezing damages, guar and xanthan gums were incorporated in the dough. From thermal analysis by DSC technique, the amount of ice present in the dough was determined. The addition of (0.125 to 0.250) g/100g guar gum and (0.214 and 0.250) g/100g xanthan gum presented lower values of fusion enthalpy. The addition of (0.125 and 0.250) g/100g of guar gum decreased or stabilized the frozen water content, suggesting minimal damage on the dough structure along frozen storage time. The water activity in the dough samples with guar gum and higher quantities of xanthan gum decreased after the freezing-thawed cycle and after a period of frozen storage of 170 days. The incorporation of xanthan gum and mainly the incorporation of guar gum increased the maximum resistance of the dough after 170 days. The extensibility was not affected by addition of gums along frozen storage time. The MEV technical helped to explain the damaged dough structure caused by ice crystals along frozen storage time. Dough samples without gums presented structure damage only after 21 days and increased after 170 days, resulting in less continuous gluten, more disrupted and separated from starch granules. The doughs with gums suffered less damage in the gluten matrix, but did not avoid the problems caused by frozen storage.

Keywords: Frozen bread dough. Guar gum. Xanthan gum. Gluten. Starch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estruturas da amilose e amilopectina do amido da farinha de trigo.	22
Figura 2.2 – Representação da estrutura microscópica da massa de pão.....	24
Figura 2.3 – Diagrama esquemático mostrando a ação das amilases: (A) Degradação aleatória da amilose pela alfa-amilase para formar dextrinas; (B) Degradação gradativa da amilose pela beta-amilase dos terminais não redutores para formar maltose; (C) Hidrólise da amilose pela glucoamilase para formação de glicose; (D) Degradação aleatória da amilopectina para formação de dextrinas; (E) Degradação gradativa da amilopectina pela beta-amilase dos terminais não redutores para formar maltose; (F) Degradação da amilopectina por glucoamilase para formação de glicose.	26
Figura 2.4 – Estrutura unitária da goma guar (1,5 a 2 resíduos de manose para 1 resíduo de galactose).....	31
Figura 2.5 – Estrutura primária da goma xantana	32
Figura 2.6 – Esquema básico do processo de produção de pão pelo método convencional e com as etapas de congelamento e descongelamento da massa	34
Figura 3.1 – Exemplo de uma curva de DSC exibindo as temperaturas inicial de evento (T_{onset}), pico (T_{pico}), transição vítrea (T_g) e entalpia de fusão do gelo ($\Delta_{Fus}H$) (Obtida da formulação H2, após 1 dia de armazenamento congelado).	57
Figura 3.2 – Exemplo de curva obtida no teste de extensão uniaxial, em que a letra E representa a extensibilidade alcançada quando a massa atinge a resistência máxima ($R_{m\acute{a}x}$).	58
Figura 3.3 – Procedimento de fratura e recobrimento das amostras liofilizadas: A) amostra liofilizada inteira; B) amostra fraturada em vários pedaços; C) amostra fraturada fixada em <i>stub</i> ; D) Vários <i>stubs</i> com amostras recobertas encaixados em suporte para análise em microscópio eletrônico de varredura.	59

Figura 4.1 – Entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) das massas contendo goma guar em função do tempo de armazenamento congelado (t).....	63
Figura 4.2 – Entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) das massas contendo goma xantana em função do tempo de armazenamento congelado (t).....	65
Figura 4.3 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).....	68
Figura 4.4 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).	68
Figura 4.5 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).....	73
Figura 4.6 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).....	73
Figura 4.7 – Resistência à extensão ($R_{máx}$) das massas contendo goma guar em função do tempo de armazenamento congelado (t).	77
Figura 4.8 – Resistência à extensão ($R_{máx}$) das massas contendo goma xantana em função do tempo de armazenamento congelado (t).	78
Figura 4.9 – Extensibilidade (E) das massas contendo goma guar em função do tempo de armazenamento congelado (t).....	79
Figura 4.11 – Micrografias da massa controle com 0,1 dia de armazenamento congelado. A – Escala: 40 μ m; B – Escala: 5 μ m.....	84
Figura 4.12 – Micrografia da massa controle na região onde foi feita a fratura da amostra com 0,1 dia de armazenamento congelado. Escala: 50 μ m.....	85
Figura 4.13 – Micrografia da massa controle mostrando os diferentes grânulos de amido presos ao glúten após 0,1 dia de armazenamento congelado. Escala: 20 μ m.	85

Figura 4.14 – Micrografia das diferentes formulações com 0,1 dia de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Escala: 500µm.....	86
Figura 4.15 – Micrografia das diferentes formulações com 7 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Escala: 500µm.....	87
Figura 4.16 – Micrografia das diferentes formulações com 21 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500µm.....	88
Figura 4.17 – Micrografia das diferentes formulações com 35 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500µm.....	89
Figura 4.18 – Micrografia das diferentes formulações com 70 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500µm.....	90
Figura 4.19 – Micrografia das diferentes formulações com 170 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500µm.....	91
Figura 4.20 – Micrografia da massa controle na região onde foi fraturada a amostra após 170 dias de armazenamento congelado. Escala: 50µm.	93
Figura 4.21 – Micrografias da massa controle mostrando os diferentes grânulos de amido mais separados do glúten após 170 dias de armazenamento congelado. Escala: 20µm	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química da farinha de trigo em relação à taxa de extração.....	20
Tabela 2.2 – Causas e defeitos comuns quanto à quantidade e qualidade dos ingredientes usados no processo de elaboração de pão feito a partir de massa congelada.....	28
Tabela 2.3 – Causas e defeitos comuns e medidas de controle relacionadas ao processo de elaboração do pão feito a partir de massa congelada	42
Tabela 2.4 – Resultados de várias técnicas de preparação para o estudo de massas no microscópio eletrônico de varredura.	49
Tabela 3.1 – Quantidades de goma guar e goma xantana de acordo com o planejamento experimental estrela de segunda ordem (2^2), com três pontos centrais e quatro pontos axiais. A Formulação H0 em destaque corresponde a massa produzida sem adição de gomas (controle).	53
Tabela 3.2 – Laudo da farinha M. Super Prima 365 (MOINHO PACÍFICO, 2009).	54
Tabela 3.3 – Ingredientes empregados na produção de massas de pão.....	55
Tabela 4.1 – Conteúdo de água total ($x_{\text{água total}}$) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.	62
Tabela 4.2 – Conteúdo de água total ($x_{\text{água total}}$) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	62
Tabela 4.3 – Entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fus}}H$) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.	64
Tabela 4.4 – Entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fus}}H$) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.	64
Tabela 4.5 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.	67
Tabela 4.6 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	67
Tabela 4.7 – Temperatura de início do evento de fusão (T_{onset}) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	70
Tabela 4.8 – Temperatura de início do evento de fusão (T_{onset}) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.	70
Tabela 4.9 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.	72

Tabela 4.10 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.	72
Tabela 4.11 – Resistência à extensão ($R_{m\acute{a}x}$) das massas descongeladas após congelamento, contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	76
Tabela 4.12 – Resistência à extensão ($R_{m\acute{a}x}$) de massas descongeladas após congelamento, contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	76
Tabela 4.13 – Extensibilidade de massas (E) descongeladas após congelamento, contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	80
Tabela 4.14 – Extensibilidade de massas (E) descongeladas após congelamento, contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AACC	American Association of Cereal Chemists
ABIP	Associação Brasileira das Indústrias de Panificação
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CMC	Carboximetilcelulose
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DMS	Diferença Mínima Significativa
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
ITM	Índice de Tolerância a Mistura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
SMS	Stable Micro Systems
TDMA	Análise térmica dinâmica mecânica (do inglês <i>Thermal Dynamic Mechanical Analysis</i>)
UB	Unidades Brabender
UF	Unidade farinográfica
URE	Umidade Relativa de Equilíbrio

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH	mudança de entalpia ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$\Delta_{fus}H$	entalpia de fusão ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$\Delta_{gel}H$	entalpia de gelatinização do amido ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
ΔT	variação de temperatura (K ou °C)
a_w	atividade de água (adimensional)
E	extensibilidade (mm)
L	calor latente de fusão da água ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)
L	abscissa de ruptura da bolha (mm)
m	massa (kg)
M	massa molar ($\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$)
P_0	pressão parcial de vapor em equilíbrio da água pura
P	pressão parcial de vapor de equilíbrio da água no sistema
P	pressão máxima (mmH_2O)
R	constante dos gases ($\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}$)
$R_{m\acute{a}x}$	resistência a extensão (N)
T	temperatura (°C ou K)
T_g	temperatura de transição vítrea (°C ou K)
T_i	temperatura inicial de congelamento (°C ou K)
T_{endset}	temperatura final de fusão (°C ou K)
T_{ongel}	temperatura inicial de gelatinização (°C ou K)
T_{onset}	temperatura inicial de fusão (°C ou K)
T_{pico}	temperatura de pico de fusão (°C ou K)
t	tempo (s ou dias)
W	energia de deformação (10^{-4}J)
X	fração molar ($\text{kmol}\cdot\text{kmol}^{-1}$)
x	fração mássica (g/100 produto)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
OBJETIVOS	19
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1 Farinha de Trigo.....	20
2.2 Água	24
2.3 Fermento	25
2.4 Amilases	25
2.5 Sal, açúcar e agentes oxidantes	27
2.6 Hidrocolóides	29
2.7 Etapas de produção da massa de pão congelada	33
2.8 Propriedades Térmicas	43
2.9 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Materiais	54
3.2 Procedimento Experimental.....	54
3.2.1 Preparo da massa.....	54
3.2.2 Congelamento das massas.....	55
3.3 Análises	56
3.3.1 Conteúdo de água inicial das massas de pão.....	56
3.3.2 Medida de atividade de água	56
3.3.3 Análise Térmica	56
3.3.4 Análise de Textura	57
3.3.5 Análise de Microscopia eletrônica de varredura.....	58
3.3.5.1 Preparo das amostras para análise	58
3.3.5.2 Recobrimento das amostras	59
3.3.5.3 Captação das Imagens.....	59

3.4	Análise dos Resultados	59
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	Efeito da incorporação de goma guar e goma xantana sobre as propriedades térmicas e atividade de água da massa de pão congelada.....	60
4.2	Efeito da adição de goma guar e goma xantana sobre os parâmetros de textura da massa de pão congelada	75
4.3	Efeito da incorporação de goma guar e goma xantana sobre a microestrutura da massa de pão congelada	84
5.	CONCLUSÕES	95
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

1. INTRODUÇÃO

Pão é um dos produtos mais consumidos no mundo e com o passar dos anos sua tecnologia tem evoluído e novos ingredientes e equipamentos foram introduzidos com o intuito da melhoria da qualidade e crescimento do setor (SELOMULYO; ZHOU, 2007).

No Brasil, o segmento de panificação responde por 10 % dos alimentos produzidos no país, gerando cerca de 700 mil empregos diretos e 1,75 milhões de empregos indiretos, e apresentou em 2008 um faturamento de R\$ 44,98 bilhões (SINDIPAN, 2008).

Devido a mudanças físicas e químicas, os produtos frescos têm vida de prateleira relativamente curta, apresentando um miolo mais duro, perda de sabor e aroma ao longo do tempo e a consequente perda da aceitação por parte do consumidor (SELOMULYO; ZHOU, 2007).

Congelamento é normalmente usado para estender a vida de prateleira e manter a qualidade da massa de pão (ROSELL; GOMEZ, 2007). O uso do congelamento para o processamento de massa e de pão apresenta vantagens em termos de produção, distribuição e armazenamento, uma vez que o congelamento da massa possibilita separar a etapa de preparação da do assamento, que normalmente é realizada em estabelecimentos próprios (BAIER-SHENCK, 2005). Esses por sua vez, têm a vantagem de serem montados em pequenos espaços e fornecerem produtos frescos a toda hora, reduzindo o uso de equipamentos e custos de produção (KENNY et al., 1999; PHIMOLSIRIPOL et al., 2008).

A qualidade do pão de massa congelada pode ser limitada pelo efeito do congelamento e armazenamento congelado, devido ao enfraquecimento da rede protéica (glúten) e consequente perda do poder fermentativo, além da diminuição da disponibilidade do fermento na massa (VARRIANO-MARSTON; HSU; MAHDI, 1980).

Durante o congelamento, cristais de gelo são formados e o crescimento e a recristalização no período de armazenamento congelado podem causar efeitos negativos na massa (BOT, 2003; RASANEN et al., 1998).

Atualmente, a vida de prateleira de massas congeladas pode chegar a seis meses e freqüentemente é reduzida por falhas na cadeia de frio durante o transporte ou pela flutuação de temperatura durante o armazenamento congelado (ROSSEL; GÓMEZ, 2007).

A incorporação de gomas hidrofílicas tem sido testada para minimizar os danos causados à massa congelada, apresentando diferentes efeitos na qualidade do produto final (MANDALA, 2005; MANDALA, KAPETANAKOU, KOSTAROPULOS, 2008).

Os efeitos do congelamento assim como a influência da adição de gomas hidrofílicas na massa de pão ainda não são completamente entendidos, apresentando em muitos casos resultados adversos. O uso de diferentes técnicas para análise da massa pode ajudar em uma maior compreensão dos fenômenos que ocorrem durante o congelamento.

OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi estudar o efeito da incorporação de gomas guar e xantana sobre as propriedades térmicas com o uso da calorimetria exploratória diferencial, textura e sobre a microestrutura da massa de pão congelada. Um planejamento experimental foi proposto e os resultados foram comparados à massa de pão sem a adição de gomas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2000) define pão como o produto obtido pela cocção, em condições tecnologicamente adequadas, de uma massa fermentada ou não, preparada com farinha de trigo e ou outras farinhas que contenham naturalmente proteínas formadoras de glúten ou adicionadas das mesmas e água, podendo conter outros ingredientes (enzimas, emulsificantes, açúcares, estabilizantes, agentes oxidantes, óleos e gorduras). Essas outras substâncias têm por objetivo melhorar a qualidade da farinha e, conseqüentemente da massa final, podendo ser adicionada antes ou durante o processo de fabricação da massa.

2.1 Farinha de Trigo

A composição química da farinha de trigo depende tanto da taxa de extração como da variedade de trigo utilizada. Como consequência da remoção do farelo e do germe do grão de trigo e com o aumento da extração em até 100 %, os valores de carboidratos expressos como amido diminuem, enquanto que os demais ingredientes aumentam. Essa diferença na composição devido à taxa de extração causa variações nas propriedades da farinha e conseqüentemente no desempenho da massa no assamento (ELIASSON; LARSSON, 1993).

A Tabela 2.1 mostra a composição química da farinha de trigo em diferentes taxas de extração:

Tabela 2.1 – Composição química da farinha de trigo em relação à taxa de extração.

Componentes da Farinha de Trigo (%)	Taxa de Extração da farinha (%)			
	42 - 46	70	80	100
Cinzas	0,34 – 0,37	0,41 - 0,43	0,59 - 0,71	1,5 - 1,6
Fibra	-	-	0,13 - 0,20	2,0 - 2,2
Proteína	7,7 - 12	8,0 - 12	8,3 - 13	9,0 - 14
Lipídios	0,76 - 0,87	1,1 - 1,2	1,3 - 1,5	2,0 - 2,5
Amido	72 - 77	71 - 75	70 - 74	64 - 68

* Todos os dados são baseados em uma farinha com 14 % de umidade.

FONTE: ELIASSON; LARSSON, 1993

A classificação comercial da farinha de trigo é baseada principalmente na composição das proteínas do glúten, ou seja, a sua quantidade e qualidade definirão a aplicação (PIZZIANATTO, 1997). A diferença entre farinhas de trigo duro e mole é em relação a sua qualidade panificável. A farinha de trigo duro apresenta um teor protéico alto e uma boa qualidade de glúten e é mais aplicada para a panificação, enquanto que a farinha de trigo mole apresenta um teor protéico e de glúten menores e é mais indicada para bolos, pastéis e biscoitos (ELIASSON; LARSSON, 1993). Uma farinha panificável irá requerer em torno de 12 % de proteína, enquanto que para biscoito tipo *cracker* é requerido um teor de (9 a 10) % e para bolos, farinhas muito fracas com teor de proteína variando de (7 a 9) % dão melhores resultados (POMERANZ; SHELLENBERGER, 1971).

As proteínas encontradas na farinha de trigo são divididas em solúveis e insolúveis (as do glúten). Quando água é adicionada à farinha de trigo durante a mistura, as proteínas insolúveis (gliadina e glutenina), se hidratam e formam o glúten, uma rede coesa na qual o amido, o fermento adicionado e outros componentes da massa são incorporados. Quando hidratadas separadamente, a gliadina (com ligações dissulfídicas intramoleculares) torna-se espessa e extensível, enquanto que a glutenina (com pontes dissulfeto intermoleculares e intramoleculares) torna-se coesa e elástica. Somente uma combinação de gliadina e glutenina (proporção 1:1) forma um glúten de propriedades desejadas em panificação. As proteínas solúveis são as não formadoras do glúten que são as albuminas e globulinas (PENFIELD; CAMPBELL, 1990; POMERANZ; SHELLENBERGER, 1971).

Inoue e Bushuk (1991,1992), Wolt e D'Appolonia (1984a) relataram que a qualidade do pão de massa congelada depende da força da massa e que farinhas mais fortes dão melhores resultados do que farinhas mais fracas. Ainda de acordo com os autores, o conteúdo de proteína mostrou ser menos importante do que a qualidade da proteína.

Segundo Marston (1978) e Drapron et al. (1996), para alcançar melhores resultados em massas congeladas deve-se utilizar uma farinha com um conteúdo protéico de (11 a 13) %. Drapron et al. (1996) recomendam ainda que a farinha presente, sem adição de oxidantes, energia de deformação (*W*) em torno de 250 x

10^{-4} J, além de um quociente P/L em torno de 0,8 (adimensional), medidos em alveógrafo.

O amido é o mais abundante componente na farinha de trigo presente exclusivamente no endosperma do grão. Ocorre mais naturalmente na forma de grânulos, contendo dois principais tipos de polissacarídeos, denominados amilose e amilopectina (Figura 2.1).

A amilose é essencialmente uma cadeia polimérica linear formada por longas ligações glicosídicas α -1,4 e diferem em tamanho e estrutura dependendo da origem botânica, enquanto que a amilopectina é altamente ramificada e é formada por ligações α -1,4 e α -1,6, possuindo uma molécula muito mais extensa (BORGHT et al., 2005; POMERANZ; SHELLENBERGER, 1971; TESTER; KARKALAS; QI, 2004).

FONTE: TESTER; KARKALAS; QI, 2004

Figura 2.1 – Estruturas da amilose e amilopectina do amido da farinha de trigo.

Durante o processo de moagem uma pequena, mas significativa proporção (5 a 8) % de grânulos de amido na farinha é danificada fisicamente. A sua quantidade varia de acordo com a severidade da moagem e a dureza do trigo. A taxa de absorção de água durante o preparo da massa e a degradação enzimática do amido se eleva à medida que se aumenta a quantidade de amido danificado (BORGHT et al., 2005). Uma pequena quantidade tem um efeito positivo na massa fermentada,

pois torna-se fonte de açúcares que durante a fermentação, são hidrolisados pela levedura para a produção de gás. Uma quantidade excessiva de grânulos danificados tem um efeito prejudicial sobre a qualidade da farinha (QUAGLIA, 1991). Para Berglund, Shelton e Freeman (1991), um número maior de grânulos de amido danificados na farinha pode levar a uma redistribuição da água na massa congelada e fazer com que os grânulos de amido retirem água de dentro da matriz do glúten. Por esta razão, Añon, LeBail e León (2006) recomendam que farinhas usadas para produção de massas congeladas devam possuir até 7 % de amido danificado.

Segundo Oates (2001), a interação entre grânulos de amido e o glúten é afetada pela qualidade da farinha. Glúten proveniente de farinhas mais fracas tem uma melhor interação com os grânulos de amido do que o glúten proveniente de uma farinha mais forte. Segundo o autor, os grânulos de amido agem preenchendo os espaços e interagindo com o glúten efetivamente para formar as ligações cruzadas.

Para Amemiya e Menjivar (1992), ao aplicar uma ação mecânica durante a mistura, as proteínas parcialmente hidratadas se dissociam, se desdobram e se estendem para formar uma fase protéica fibrilar e lamelar sobre toda a massa. Esta fase protéica, em concentrações suficientemente altas, constitui a fase contínua da massa em nível microscópico. Grânulos de amido estão dispersos na massa podendo formar também uma fase contínua. Os autores sugerem que a interação amido-amido pode ser uma fonte de elasticidade em massas com alta concentração de amido, podendo armazenar energia potencial sobre a deformação e assim contribuir para o comportamento elástico da massa. Pela mesma razão, as interações amido-proteína apresentam um efeito parecido e representam uma fonte adicional de elasticidade. As interações amido-amido e amido-proteína seriam ativadas principalmente por pequenas deformações devido a sua natureza de curto alcance (ligação de *van der Waals* e pontes de hidrogênio). Uma representação da estrutura microscópica da massa de pão é mostrada na Figura 2.2:

FONTE: AMEMIYA; MENJIVAR, 1992

Figura 2.2 – Representação da estrutura microscópica da massa de pão.

2.2 Água

A água tem importância fundamental na transformação de farinha em massa. Água também é necessária para estabilizar a estrutura viscoelástica na massa e está diretamente envolvida na estrutura por fornecer um meio de interação entre os constituintes da farinha, tendo como suas principais funções dissolver os ingredientes sólidos, permitindo a ação das enzimas e do fermento, a hidratação do amido, possibilitando a formação do glúten e o controle da temperatura da massa. (LU; GRANT, 1999).

A quantidade de água a ser utilizada é medida normalmente através do farinógrafo, em que a absorção de água de uma farinha é descrita como a quantidade de água necessária para produzir uma consistência específica (normalmente 500 unidades *Brabender*, UB) até o ponto de ótima absorção (AACC, 1999).

Tanto a quantidade como a qualidade da proteína também influenciam a absorção de água. A quantidade de água absorvida aumenta linearmente com a quantidade de proteína, mas a inclinação da linha de regressão depende da variedade de trigo. O nível de amido danificado também influencia no nível ótimo de água, aumentando a absorção quando o nível de amido danificado aumenta (ELIASSON; LARSSON, 1993).

Durante o processo de mistura, a água é distribuída entre os componentes da farinha, tais como glúten, amido e pentosanas. O restante da água permanece como

água livre. Em virtude de água livre causar danos a massa por formar cristais de gelo, torna-se necessário a diminuição da quantidade de água no processo de congelamento (DRAPRON et al., 1996; LAAKSONEN, 2001).

Segundo Inoue e Bushuk (1996) e Kerr (2006), a absorção de água é diminuída de (3 a 5) % para massas congeladas quando comparada com as massas convencionais.

2.3 Fermento

A *Saccharomyces cerevisae* é a levedura responsável pela fermentação da massa de pão, sendo esta de diferentes cepas. Pode ser encontrada na forma granular, prensada e seca ativa.

A estabilidade da massa congelada é relacionada à perda da qualidade do fermento. Excessivos tempos de fermentação são atribuídos à destruição do fermento e ao enfraquecimento da estrutura da massa após o período de armazenamento congelado (VARRIANO-MARSTON, HSU, MAHDI, 1980). Sendo assim, torna-se necessária a adição de uma quantidade maior de fermento de (4 a 5) % sobre o peso da farinha, para compensar a perda da viabilidade durante o congelamento, armazenamento congelado e descongelamento (DRAPRON et al., 1996; INOUE, BUSHUK, 1996; MARSTON, 1978).

De acordo com Lorenz e Bechtel¹ (1965, apud Laaksonen 2001) a adição de níveis mais altos de fermento (6 a 8) % sobre o peso da farinha causa uma alteração no sabor e aroma de massas congeladas, tornando o produto pouco aceitável.

2.4 Amilases

O uso de amilases na indústria de panificação é de longa data. Seu principal objetivo é disponibilizar açúcares fermentáveis para a levedura.

Amilases são enzimas que atuam sobre os amidos hidrolisados, resultando em uma cadeia mais curta de polímeros de glicose conhecidos como dextrinas ou resíduos de glicose. Podem ser divididas em três grupos: alfa-amilase, que hidrolisa as ligações no interior do substrato (endoamilases), beta-amilases, que hidrolisam as

¹ LORENZ, K; BETCHEL, W. C. Frozen dough variety breads: Effect of bromate level on white bread. Baker Digest, v.39, n.4, p.53-59, 1965.

unidades dos terminais não redutores dos substratos (exoamilases) e, as glicoamilases, que separam as unidades dos terminais não redutores das moléculas de substrato (KULP, 1975).

A adição de alfa-amilase não tem apenas efeito substancial de antienvelhecimento, mas também melhora a elasticidade do miolo do pão. Quando algumas enzimas ou amido danificado estão presentes, mesmo uma pequena quantidade de alfa-amilase normalmente aumenta o volume do pão (KIM; MAEDA; MORITA, 2006). As características de ação das enzimas representando o ataque dos três tipos de amilases sobre a amilose e amilopectina são mostradas na Figura 2.3.

FONTE: KULP, 1975

Figura 2.3 – Diagrama esquemático mostrando a ação das amilases: (A) Degradação aleatória da amilose pela alfa-amilase para formar dextrinas; (B) Degradação gradativa da amilose pela beta-amilase dos terminais não redutores para formar maltose; (C) Hidrólise da amilose pela glucoamilase para formação de glicose; (D) Degradação aleatória da amilopectina para formação de dextrinas; (E) Degradação gradativa da amilopectina pela beta-amilase dos terminais não redutores para formar maltose; (F) Degradação da amilopectina por glucoamilase para formação de glicose.

2.5 Sal, açúcar e agentes oxidantes

Além da função de conferir sabor à massa, o sal tem papel fundamental no controle da ação do fermento e, conseqüentemente no volume final do pão. Age na formação da rede de glúten dando estabilidade e melhorando o tempo de desenvolvimento da massa e ajuda a regular a absorção de água. Além disso, ajuda na duração e no estado de conservação do produto devido a sua capacidade higroscópica. A quantidade normal de adição de sal varia de (1 a 2) % sobre o peso da farinha (HOSENEY, 1994; QUAGLIA, 1991).

O açúcar adicionado à massa tem efeito benéfico, servindo como um carboidrato acessível para o fermento, sendo que a quantidade adicionada não deve ser alta para que não produza um efeito negativo. Além disso, o açúcar ajuda na coloração da crosta do pão, através da reação de *Maillard* (enzimas do fermento hidrolisam o açúcar em frutose e glicose, que podem reagir com as proteínas) e de caramelização durante o assamento (ELIASSON; LARSSON, 1993; WILLIAMS, PULLEN, 2007).

Os agentes oxidantes têm sido utilizados para produzir um efeito melhorador na estrutura, na força e retenção de gás da massa, agindo na formação do glúten. Assim como os demais ingredientes, o nível de adição de agentes oxidantes depende do tipo de farinha e oxidante utilizado e seu limite máximo varia de acordo com a legislação aplicada em cada país.

O ácido ascórbico é um oxidante bastante utilizado em processos de panificação. Durante a mistura da massa o ácido ascórbico é convertido em ácido dehidroascórbico na presença de oxigênio (formado a partir das bolhas de gás incorporadas durante a mistura da massa) e da enzima ascórbica oxidase (presente naturalmente na farinha de trigo). A ação do ácido ascórbico envolve a oxidação dos grupos —S—H (sufidrilas) do glúten e a formação de —S—S— (ligações dissulfídicas), melhorando a habilidade da massa em reter o gás, dessa forma aumentando o “*oven-spring*” (salto de forno) do pão e produzindo um pão com a estrutura das células do miolo mais finas (CAUVAIN; YOUNG, 2001).

Tipicamente os níveis de adição de ácido ascórbico são de (0,01 a 0,02) % em relação ao peso da farinha, sendo quantidades mais significativas presentes em massas congeladas (CAUVAIN; YOUNG, 2006).

El-Hady, El-Samahy e Brummer (1999) observaram que a adição de 0,002 % de ácido ascórbico (sobre o peso da farinha) em massa congelada não fermentada comparada com outra sem a adição do oxidante mostrou ser satisfatória em relação ao poder fermentativo da massa, correspondente a altura máxima em relação ao tempo de desenvolvimento da massa (medida pelo reofermentógrafo), havendo também um aumento na resistência máxima e diminuição na extensibilidade das massas congeladas por até três semanas.

De acordo com Inoue e Bushuk (1996), danos mínimos de congelamento devem ser compensados com o aumento do nível de oxidantes. Estes ajudam a aumentar a tolerância da massa aos efeitos do armazenamento congelado e descongelamento.

Giannou, Tzia e LeBail (2006) listaram algumas causas e defeitos encontrados no pão obtido a partir da massa congelada em relação à quantidade e qualidade dos ingredientes usados, apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Causas e defeitos comuns quanto à quantidade e qualidade dos ingredientes usados no processo de elaboração de pão feito a partir de massa congelada.

Ingrediente	Causa	Defeito
Farinha	Muito fraca	Miolo áspero; volume baixo, formato irregular; cor do miolo insatisfatória
	Muito forte	Volume baixo; formato irregular; coloração do miolo insatisfatória; miolo poroso
Fermento	Quantidade menor	Volume baixo; coloração da casca excessivamente escura; miolo poroso
	Quantidade maior	Volume baixo; cor do miolo e da casca insatisfatória; formato irregular; miolo frágil; fissuras na casca; pão esfarelado; manchas ou bolhas brancas
Sal	Quantidade menor	Pouca coloração na casca e no miolo; estrutura do miolo frágil; volume excessivo
	Quantidade maior	Miolo poroso; casca muito escura; volume baixo
Água	Quantidade menor	Volume baixo; formato irregular; separação da casca do miolo; miolo muito frágil e poroso; coloração do miolo insatisfatória
	Quantidade maior	Miolo áspero; coloração do miolo insatisfatória; volume baixo; formato irregular

FONTE: GIANNOU, TZIA e LeBAIL (2006)

2.6 Hidrocolóides

Hidrocolóides ou gomas são biopolímeros hidrofílicos de alto peso molecular. São usados como ingredientes funcionais na indústria de alimentos, e englobam todos os polissacarídeos extraídos de plantas, algas marinhas e fontes microbianas, como também as gomas derivadas de plantas exsudadas e biopolímeros modificados preparados por tratamento químico de celulose (DICKINSON, 2003).

Em alimentos, as gomas têm seu uso relacionado à capacidade de controlar reologia e textura de suspensões aquosas, de aumentar a vida útil do produto, a retenção de umidade e mobilidade da água, além da capacidade de modificar a gelatinização do amido, de substituir gorduras e ser usada como fonte de fibra dietética e substituta de glúten para pães livre de glúten (GUARDA et al., 2004; MANDALA; KARABELA; KOSTARAPOULOS, 2007; MATUDA et al., 2008; ROSELL; ROJAS; BENEDITO de BARBER, 2001).

Em massas congeladas, um dos efeitos esperados da adição de gomas é reduzir a quantidade de água congelável, devido a sua facilidade de se ligar à água livre, minimizando a formação de cristais de gelo e resultando em uma melhor tolerância ao armazenamento congelado (LeBAIL; GOFF, 2008).

De acordo com Ribotta et al. (2004), o efeito das gomas sobre a qualidade da massa e do pão depende da natureza, origem e tamanho das partículas e a dosagem das gomas incorporadas dentro da formulação.

Sharadanant e Khan (2003) estudaram os efeitos das gomas carboximetil celulose (CMC), arábica, kappa (κ) carragena e alfarroba (*locust bean*) em três níveis diferentes cada (1, 2 e 3) %, comparados com o controle sobre massas de pães armazenadas congeladas por até 16 semanas. Nos resultados obtidos os autores observaram que a adição de gomas em suas diferentes dosagens melhorou as características da massa. As massas contendo alfarroba apresentaram melhores resultados quanto à resistência à extensão, retenção de gás e tempo de fermentação, seguido pela CMC e pela κ -carragena, a qual apresentou os resultados menos satisfatórios.

Bárceñas, Benedito de Barber e Rosell (2004) avaliaram o efeito da adição de 0,5 % de κ -carragena e hidroxipropimetilcelulose (HPMC) em comparação com uma massa sem adição de gomas, para avaliar a qualidade do pão pré-assado e congelado por até 42 dias e depois assado completamente em diferentes períodos de armazenamento. Os resultados indicaram que a presença de HPMC melhorou a textura do miolo do pão pré-assado, pré-assado congelado e após assado, melhorando também o volume específico, a retenção de umidade, a atividade de água e a qualidade global do produto durante o longo período de armazenamento, removendo os efeitos negativos das condições de processo, enquanto que a κ -carragena mostrou ser incapaz de evitar os danos de deterioração para os parâmetros avaliados.

Rosell, Rojas e Benedito de Barber (2001), a partir da adição de 0,5 % dos hidrocolóides alginato de sódio, κ -carragena, goma xantana e HPMC, avaliaram as propriedades reológicas da massa da farinha de trigo e a qualidade final dos pães. Nesse estudo, constataram um aumento da absorção de água na farinha de trigo, como também a retenção de umidade e a atividade de água em relação a adição das gomas e um aumento do volume específico, com exceção do alginato de sódio.

Dodić et al. (2007) avaliaram os efeitos da adição de 0,02 %, 0,06 % e 0,1 % de goma xantana, 0,2 %, 0,6 % e 1,0 % de goma κ -carragena e 0,2 %, 0,6 % e 1,0 % de CMC, comparado com o controle (sem adição de gomas) e do tempo de armazenamento congelado por até 30 dias para a atividade do fermento e o tempo de crescimento da massa de pão. Os autores observaram que para todas as formulações testadas houve redução na atividade de fermento e prolongamento no tempo de crescimento da massa de pão como consequência do período de armazenamento congelado. Porém, com a adição de gomas houve um aumento no volume específico dos pães para os períodos de tempo estudados. Além disso, os autores observaram que a adição de 0,1 % de goma xantana apresentou melhores resultados para alguns parâmetros comparados ao uso de 1,0 % de HPMC e κ -carragena.

A Goma guar é um polissacarídeo formado por uma cadeia de unidades de β -D-manopiranosos unidos por ligações α -1,4, derivada de sementes da planta leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*. Soluções de goma guar são altamente

viscosas em baixas concentrações e são usadas como espessantes, estabilizantes e seqüestradores da água livre presente (KOHÁJDOVÁ; KAROVICOVÁ, 2009). Em produtos assados é usado para melhorar a receita e tolerância à mistura, aumentar a vida de prateleira de produtos através da retenção de umidade e prevenir sinerese em alimentos congelados (SELOMULYO; ZHOU, 2007). Segundo Ribotta et al. (2001), a adição de goma guar na massa congelada produziu um pão com maior volume e com uma estrutura de miolo aberta e com maior porcentagem de células de gás do que aquelas preparadas sem ela. Em outro estudo, Ribotta et al. (2004) encontraram que a goma guar melhorou o volume e a textura de massa de pão feito de massa congelada, mas não evitou que o efeito negativo da massa congelada armazenada sobre os parâmetros reológicos e danos microestruturais da massa fosse evitado. A Figura 2.4 ilustra a estrutura unitária da goma guar.

FONTE: KOHÁJDOVÁ; KAROVICOVÁ, 2009

Figura 2.4 – Estrutura unitária da goma guar (1,5 a 2 resíduos de manose para 1 resíduo de galactose).

A goma xantana é um polissacarídeo aniônico produzido pela bactéria *Xanthomonas campestris*. Consiste de uma cadeia linear com ligações α -1,4 de β -D-glicose. A alta viscosidade das soluções de goma xantana em uma ampla faixa de pH e temperatura é uma de suas principais características (KOHÁJDOVÁ; KAROVICOVÁ, 2009). A adição de goma xantana na formulação de massa congelada pode fortalecê-la, devido a uma grande interação com as proteínas da farinha. Ela também aumenta a absorção de água e a habilidade da massa em reter gás, aumentando o volume específico do pão e a atividade de água do miolo (COLLAR et al., 1999; ROSELL; ROJAS; BENEDITO de BARBER, 2001). A estrutura primária da goma xantana é mostrada na Figura 2.5.

ondas, feitos de massas elaboradas contendo gomas guar e xantana em diferentes quantidades (0,16 e 0,65) %. Comparado ao controle, a adição de diferentes quantidades de goma guar e 0,65 % de goma xantana deixou o produto com características indesejáveis. A adição de goma guar resultou em um produto com porosidade e volume específico baixos, mais evidente nas amostras que foram congeladas, apresentando ainda um aspecto de miolo borrachudo e a casca com a espessura muito fina. A adição de goma xantana na concentração de 0,16 % na amostra de pão fresco resultou em maior porosidade (estrutura mais aberta) e volume específico, uma casca mais macia que o controle e um miolo levemente mais elástico.

Mandala, Kapetanakou e Kostaropoulos (2008), em parte do trabalho, avaliaram o efeito do armazenamento congelamento (7 dias a -18°C) sobre as propriedades físicas das massas e da adição de diferentes gomas ao nível de 0,2 % (alfarroba, guar, HPMC e xantana). Para a massa fresca, a adição das gomas guar e HPMC resultou em um aumento significativo da força máxima, menos significativo para a alfarroba e houve uma expressiva diminuição para goma xantana em comparação à massa controle. Para as massas congeladas as gomas xantana, guar e alfarroba apresentaram valores de força máxima superiores ao controle, mas para o HPMC o resultado foi menos significativo. Em relação à extensibilidade da massa fresca, todas as gomas apresentaram valores superiores ao controle, tendo valores mais expressivos a goma guar e HPMC. Para massas congeladas, as gomas apresentaram valores similares entre si e significativamente superiores ao controle.

2.7 Etapas de produção da massa de pão congelada

A massa de pão pode ser definida como um sistema formado por diferentes componentes e fases, com uma rede protéica (glúten) elástica e extensível e uma fase aquosa contínua no qual os grânulos de amido estão incorporados. Uma terceira fase é formada por poros gasosos que são introduzidos durante a mistura. Esses poros são expandidos pelo gás carbônico produzido durante a etapa de fermentação, quando a massa é transformada em uma esponja (ELIASSON; LARSSON, 1993).

O uso de baixas temperaturas pode ser aplicado à massa de pão em diferentes pontos do processo e por meio de diferentes técnicas. As principais

técnicas de fabricação usando baixas temperaturas juntamente com o método convencional de fabricação da massa e do pão francês são apresentadas no trabalho de Matuda (2008).

Em termos de fabricação, o processo de elaboração da massa de pão congelada é semelhante ao obtido pelo método convencional até a etapa de modelagem. Além dessas etapas, a fermentação e o assamento são também similares nos dois processos. A produção pode ser feita em larga escala permitindo centralizar a produção, armazenamento e distribuição no estado congelado e irá requerer um custo adicional para o congelamento, transporte e armazenamento congelado, bem como algum treinamento e experiência para obtenção do produto final no ponto de venda. O armazenamento da massa de pão congelada começa na fábrica e com uma logística de transporte a frio (um armazenamento móvel) segue para pequenos estabelecimentos próprios para que sejam realizadas as etapas de descongelamento, fermentação e assamento (DRAPRON et al., 1996; ROSELL, 2010). As etapas correspondentes ao método de fabricação da massa de pão congelada juntamente com o método convencional são ilustradas na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Esquema básico do processo de produção de pão pelo método convencional e com as etapas de congelamento e descongelamento da massa.

Inicialmente os ingredientes são pesados tendo o cuidado com os aditivos que são usados para melhorar o desempenho da farinha, pois a adição destes acontece

em quantidades muito pequenas. Um aumento, mesmo em proporções relativamente pequenas, dependendo do ingrediente, pode ocasionar na massa propriedades indesejadas. A quantidade dos ingredientes utilizados é calculada de acordo com o peso da farinha correspondente à base de 100 %.

A mistura da massa é a etapa mais crítica e tem por objetivo uniformizar todos os ingredientes incorporados, hidratar a farinha e os outros ingredientes secos e desenvolver o glúten. As características do produto final são determinadas direta ou indiretamente durante esta etapa e caso a massa seja pouco misturada ou misturada demais, as propriedades de manuseio irão ser bem diferentes (HAEGENS, 2006). Diversos fatores influenciam o tempo ótimo de mistura, dentre eles: força da farinha, temperatura da massa, ingredientes, tipo de masseira e velocidade de mistura. Os métodos que utilizam adição tardia de sal e de gordura são os preferidos porque reduzem o tempo de mistura e melhoram o desenvolvimento da massa e sua estabilidade (SALAS-MELLADO, 2003).

O processo de mistura traz mudanças nas propriedades físicas e na melhora do processo de retenção do gás na massa gerado na fermentação (CAUVAIN, 2001). Existem diferentes métodos para o preparo da massa: no caso do processo direto são utilizadas duas velocidades de mistura, sendo a primeira para homogeneização dos ingredientes e absorção da água e a segunda para o trabalho mecânico da massa (MATUDA, 2004). A rede protéica é suavizada pela hidratação e agitada por mistura, os grânulos de amido tornam-se menos firmemente anexados à rede de proteína, mas nunca deixando de estar associados com a fibra protéica (STAUFFER, 2007).

No glúten, além da interação de proteínas, outros componentes da farinha como lipídios, sais, amidos e outros polissacarídeos também participam de sua formação. Os grânulos de amido ficam envoltos pela fase protéica que é contínua (GIANNOU, KESSAGLOU, TZIA, 2003).

O controle da temperatura da massa é alcançado pelo ajuste da temperatura da água principalmente em resposta às variações na temperatura da farinha juntamente com o calor fornecido durante o processo de mistura (CAUVAIN; YOUNG, 2000).

A temperatura da massa após a etapa de mistura deve ser baixa o suficiente para minimizar a fermentação antes do congelamento, sendo recomendada uma temperatura de 20 °C se comparada com a de (27 a 30) °C para o preparo de massas convencionais. Sendo assim, torna-se necessário o uso de água gelada, adição de gelo na massa ou um resfriamento da massa em masseira encamisada (INOUE; BUSHUK, 1996).

Segundo Jackel (1991), para massas congeladas melhores resultados são alcançados ao preparar a massa usando o método direto, com a adição de sal no final da mistura e mantendo a temperatura em torno de (16 a 18) °C durante o processo de amassamento, até o completo desenvolvimento da massa.

Zounis et al. (2002a) estudaram o efeito da temperatura final em relação à microestrutura da massa de pão congelada e armazenada por até 14 semanas a – 20 °C. Os autores compararam por microscopia eletrônica de varredura (MEV) duas massas com batimento final de 16 °C e 31 °C e observaram que houve um aumento nos vazios presentes na massa. Além disso, observaram também que o poder fermentativo da massa com temperatura final de 31 °C foi menor que aquela com temperatura final de 16 °C, mostrando que a massa já começa a fermentar durante o processo de mistura.

O descanso é uma etapa essencial para a produção de pães pelo método convencional, pois durante a mistura, a rede protéica da massa sofre uma tensão severa, onde as moléculas de proteína readquirem sua forma flexível permitindo a modelagem da massa sem rupturas na superfície. A temperatura ótima do descanso é em torno de 26 °C e a umidade relativa ajustada de forma a não provocar o ressecamento nem a pegajosidade da massa (MATUDA, 2008).

Em seguida, a massa é dividida em pedaços e boleada. As peças de massas devem ser feitas com o mínimo tempo e em ambiente com baixa temperatura para minimizar a atividade do fermento (INOUE; BUSHUK, 1996). As peças devem ser imediatamente congeladas após o seu preparo, para evitar a excessiva produção de gás antes do congelamento, principalmente se os níveis de fermento usados são maiores do que o uso em massas convencionais (CAUVAIN, 2007).

A massa congelada é um sistema complexo, mais sensível a mudanças dos ingredientes e condições de processamento se comparada com a massa convencional (RIBBOTA; LEÓN; AÑON, 2006).

Diferente dos outros alimentos, a massa de pão sofre severas mudanças quando altas taxas de congelamento são empregadas. O uso de baixas taxas de congelamento é recomendado para garantir mínimas alterações na estrutura (KERR, 2006).

As peças de massa devem ser congeladas lentamente para minimizar danos ao fermento, mas rápida o suficiente para garantir as propriedades de retenção de gás na massa. O peso e o formato afetam as taxas de congelamento, já que uma peça menor atinge uma temperatura mais rapidamente que outra de maior dimensão. Assim, temperatura, velocidade de transporte, ou fluxo do ar de um congelador devem estar ajustados para cada tipo de massa congelada a fim de garantir uma apropriada taxa de congelamento (INOUE; BUSHUK, 1996).

Quando as células são submetidas a um resfriamento lento (na ordem de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) a cristalização inicia, quando a temperatura alcança entre $(-2 \text{ e } -3)^{\circ}\text{C}$, unicamente no exterior das células porque a concentração de solutos é menor que nos fluidos intercelulares. Os cristais alcançam um tamanho relativamente grande e ao mesmo tempo se produz uma concentração da solução, provocando uma extração da água citoplasmática e a retração das células. Além disso, a cristalização da água intracelular restante se produz em geral bruscamente quando se reduz a temperatura. Em algumas ocasiões pode acontecer da cristalização acontecer de forma quase instantânea, simultaneamente aos meios intra e extracelulares. Quando o sistema é submetido a um resfriamento rápido ($> 1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) o congelamento acontece no exterior e interior das células com formação de microcristais (DRAPRON et al., 1996).

O congelamento lento permite as células ajustarem-se ao ambiente de congelamento, por transferência da água intracelular para o exterior. No caso de um processo rápido, acarretará em congelamento intracelular da água devido a velocidade de congelamento ser muito superior à água permeável presente na célula da membrana (HSU; HOSENEY; SEIB, 1979a).

Segundo Giannou, Kessoglou e Tzia (2003), taxas inferiores a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ devem ser empregadas para obtenção de maior sobrevivência de leveduras e uma qualidade global do produto final.

De acordo com LeBail, Havet, Pasco³ (1998, apud Rosell 2010) baixa taxa de congelamento (velocidade do ar $1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) resultou em atividade de fermento mais alta, embora tenha diminuído depois de 4 semanas de armazenamento. Em contraste, taxas de congelamento mais alta ($4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) resultou em menor produção de gás.

Hsu, Hoseneey, Seib (1979b) avaliaram o efeito do congelamento sobre a disponibilidade do fermento e observaram que a massa congelada fermentada obteve resultados inferiores se comparada à massa congelada não fermentada em relação à qualidade do pão.

Hsu, Hoseneey, Seib (1979a) observaram que trabalhar em diferentes temperaturas causou diferentes danos às leveduras e também às massas, apresentando como fatores a velocidade de congelamento ($-0,57\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para a amostra a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-1,94\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), como também a menor temperatura atingida ou a mudança de temperatura da câmara de congelamento. De acordo com os resultados o congelamento lento a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ obteve melhores resultados que congelamento a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Durante o armazenamento congelado, as peças de massa devem ser embaladas em sacos de polietileno para garantir alta proteção contra perda de umidade, alta barreira ao oxigênio, resistência física contra fragilidade e quebra por baixas temperaturas, firmeza para serem trabalhados com maquinaria automática e boa termosselabilidade (INOUE; BUSHUK, 1996).

Em termos de armazenamento é bastante conveniente trabalhar com massa congelada não fermentada, já que estas ocupam pouco espaço devido ao seu baixo volume (ROSELL, 2010).

³ LEBAIL, A.; HAVET, M.; PASCO, M. Influence of the freezing rate and of storage duration on the gassing power of frozen bread dough. Proceedings of conference on hygiene, quality and safety in the cold chain and air-conditioning. Publisher IIF, p. 181-188, 1998.

O principal problema da massa congelada é a deterioração da qualidade durante o armazenamento. Estudos têm demonstrado que o congelamento e armazenamento congelado causam o enfraquecimento da massa devido à migração da água e ao processo de cristalização, acarretando em consequentes perdas na qualidade do glúten (BERGLUND; SHELTON; FREEMAN, 1991; LU; GRANT, 1999).

Bot (2003) observou que o transporte da água do glúten para o amido ocorreu durante o período de armazenamento. Quando o glúten foi armazenado a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, o conteúdo de água diminuiu aproximadamente 1 % nas três primeiras semanas. Depois desse período ele observou que a amostra não sofreu alteração aparente na quantidade de gelo. Em amostras armazenadas à $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ não foram observadas quaisquer mudanças.

A redução das ligações cruzadas do glúten pela recristalização do gelo e a redistribuição provocada por uma modificação na capacidade de retenção de água da massa constituinte, podem contribuir para a perda da força da massa (SELOMULYO; ZHOU, 2007).

Segundo Esselink et al. (2003), a redistribuição da água na massa altera as propriedades da fase glúten e amido. Devido a presença de cristais de gelo, Zounis et al. (2002a) observaram que os grânulos de amido estavam menos associados às fibrilas da rede de glúten com o aumento do período de armazenamento congelado.

Em outros trabalhos a perda da qualidade do glúten acarretou em um aumento no tempo de fermentação da massa e na perda do volume dos pães (BHATTACHARYA; LANGSTAFF; BERZONSKY, 2003; INOUE; BUSHUK, 1991; INOUE; BUSHUK, 1992; VARRIANO-MARSTON; HSU; MAHDI, 1980).

Giannou e Tzia (2007) observaram que, em termos de estrutura da rede de glúten e das células de fermento, as amostras sofreram as principais mudanças nos primeiros três meses de armazenamento congelado. Após esse período poucas alterações foram observadas, mesmo depois de nove meses de armazenamento congelado.

Para produtos de pequeno diâmetro, deve-se ter um descongelamento rápido entre $(15\text{ e }20)\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h. Para produtos maiores, se exigirá um

descongelamento mais demorado (de 8 a 12) h, permitindo assim que seja deixada a noite (DRAPRON et al., 1996).

Assim como no processo de congelamento, há um diferencial de temperatura entre a superfície e o centro da peça da massa durante o descongelamento. As diferenças de temperatura podem ser minimizadas pelo descongelamento gradual a temperaturas mais moderadas e sob condições controladas. Um aumento da temperatura de forma contínua assegura uma qualidade uniforme. As massas, normalmente estão mais frias que o ar circundante, por isso a água condensa na sua superfície. Quanto maior a diferença de temperatura entre a massa e o ar, mais úmida ficará a superfície da massa (CAUVAIN, 2007).

O uso da temperatura de fermentação para descongelamento pode reduzir o tempo de descongelamento. Porém esse tipo de descongelamento tende a não produzir uma distribuição de temperatura uniforme no descongelamento das peças. A superfície da peça de massa é descongelada e aquecida muito mais rápido que o miolo fazendo com que a fermentação nas camadas mais externas comece e o miolo permaneça congelado (INOUE; BUSHUK, 1996).

O aparecimento de bolhas sobre o miolo do pão é um problema associado com massa congelada. A condensação da umidade do ar produz áreas mais extensíveis sobre a superfície de massa congelada, que tendem a formar bolhas na expansão da massa na etapa de assamento. Sendo assim, recomenda-se que as massas congeladas sejam cobertas por um plástico durante o descongelamento, evitando assim a condensação sobre a superfície da massa e prevenindo o seu ressecamento (INOUE; BUSHUK, 1996).

Depois de descongeladas as massas são levadas à câmara de fermentação em atmosfera controlada tipicamente (40 a 45) °C e 85 % de umidade relativa. O fermento se mostra mais ativo de (35 a 40) °C, minimizando o tempo requerido para a fermentação. Neste período, o amido é convertido progressivamente em dextrinas e açúcares pela ação enzimática e o fermento se alimenta destes açúcares fermentáveis produzindo CO₂ e alcoóis. O CO₂ difunde dentro das bolhas de ar presentes na massa causando o seu crescimento e a expansão. Progressivamente o tamanho das bolhas aumenta (CAUVAIN, 2001).

Durante a fermentação as células de levedura devem ser hábeis para permitir uma distribuição dos gases na massa. Se as células não podem se mover, o pão terá um formato irregular (LAI; LIN, 2006).

Em massas congeladas, o tempo de fermentação é sempre superior ao das massas frescas, devido à perda na capacidade de retenção de gás, a menor atividade do fermento e a menor temperatura da massa logo após o descongelamento (NEYRENEUF; VAN DER PLAAT, 1991).

O processo de assamento consiste da mudança da estrutura de uma espuma para uma esponja. A temperatura pode variar de acordo com o tipo de forno, sendo que normalmente a temperatura aplicada varia de (220 a 250) °C. O ideal é atingir uma temperatura interna de (92 a 96) °C até o final do processo para garantir que a estrutura do produto esteja completamente assada. Como a massa aquece, esta irá passar por complexas e progressivas mudanças físicas, químicas e bioquímicas. A atividade do fermento diminui quando a temperatura atinge 43 °C e cessa aos 55 °C. A estabilidade estrutural é mantida pelos gases presos (CAUVAIN, 2001).

Em torno de 60 °C, os grânulos de amido absorvem qualquer água livre presente na massa. A penetração de água leva a um aumento na separação das cadeias do amido, o qual tem um efeito em aumentar a aleatoriedade e diminuição do número e tamanho das regiões cristalinas. O aquecimento contínuo leva a perda da cristalinidade. Até esse momento a viscosidade do sistema é próxima de um estado quase sólido, sendo chamado de temperatura de gelatinização ou ponto de gelatinização do amido. Em pães, é marcado quando uma massa com estrutura viscoelástica muda para um estado de esponja sólida, ocorrendo este fenômeno entre (60 a 90) °C (PATERAS, 1998; CAUVAIN, 2001).

Algumas causas e defeitos comuns de qualidade do processo de elaboração do pão a partir da massa congelada, assim como medidas de controle associadas ao processo de fabricação foram listadas por Giannou, Tzia e LeBail (2006) e são apresentados na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 – Causas e defeitos comuns e medidas de controle relacionadas ao processo de elaboração do pão feito a partir de massa congelada.

Causa	Defeito	Controle
Mistura		
Baixo tempo de mistura	Fissuras no miolo; miolo poroso; coloração do miolo insatisfatória	Adequada limpeza do misturador e partes móveis; peso adequado dos ingredientes; controle da temperatura; ter como referência farinógrafo, extensógrafo e mixógrafo
Excessivo tempo de mistura	Miolo poroso; miolo muito frágil	
Modelagem (inadequada)	Miolo poroso; bolhas grandes na superfície, distorcendo o formato ou a casca	Ambiente limpo; manuseio suave da massa; curto tempo de preparação (sem fermentação)
Congelamento (muito lento)	Fissuras na casca; estruturas das células aberta ou desigual	Controlar taxa de congelamento; controlar temperatura de armazenamento
Embalagem	—	Materiais com barreira de umidade superior; Adequadas condições de armazenamento
Armazenamento (muito longo)	Manchas e bolhas brancas; manchas de cores desiguais e crostas dentro dos pães	—
Fermentação/Descongelamento		
Muito lento	Manchas e bolhas brancas; baixo volume e inadequado formato	—
Temperaturas mais altas	Áreas densas no miolo; volume excessivo; casca do miolo esfarelada; sobreposição de camadas; casca dura e fina	
Assamento		
Temperaturas mais baixas	Miolo áspero e frágil; coloração do miolo/ casca insatisfatório; volume da massa excessivo	Controle do tempo, temperatura e umidade do forno; avaliação sensorial
Temperaturas mais altas	Miolo áspero e frágil; baixo volume; casca com coloração escura; formato irregular	

FONTE: GIANNOU, TZIA e LeBAIL (2006)

2.8 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas são essenciais para o adequado projeto e seleção de sistemas de congelamento e refrigeração e para estimar o tempo requerido para congelar e descongelar os produtos. Temperatura inicial de congelamento, fração de água congelável e não congelável, calor latente de fusão, calor específico (a pressão constante) e entalpia são algumas das propriedades térmicas envolvidas no congelamento. Estas propriedades são fortemente influenciadas pelo conteúdo de água inicial do produto e conseqüentemente a sua estabilidade térmica durante o armazenamento congelado (FASINA, 2005; LI et al., 2008).

A principal característica das propriedades térmicas no congelamento é a sua dependência com a temperatura, devido a grandes diferenças de temperatura entre o gelo e água e a variação na proporção de gelo abaixo do ponto de congelamento.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é a técnica mais comum para estudos de transição de fase. Consiste em medir a diferença de energia a partir do fluxo de calor entre a amostra e o material de referência, submetidos a um mesmo programa de temperatura (RAHMAN, 1995).

Segundo Wang e Kolbe (1991), o uso de DSC é vantajoso porque as medidas são rápidas, múltiplos dados podem ser obtidos em um mesmo termograma e uma pequena quantidade de amostra pode gerar resultados precisos.

Quando o material sofre uma mudança no seu estado físico, calor é liberado ou absorvido, portanto nas curvas, os picos obtidos podem ser endotérmicos como no caso de fusão, desnaturação, gelatinização ou evaporação ou exotérmicos como no caso de congelamento, cristalização e oxidação. A área sob o pico é diretamente proporcional à mudança de entalpia (ΔH) (SAHIN; SUMNU, 2006).

Para se obter picos de formato e resolução ótimos, a superfície de contato entre o cadinho e a amostra deve ser maximizada. Para isto, amostras no formato de discos ou grânulos finos devem ser preparadas. No caso de materiais heterogêneos, como os alimentícios, as amostras devem ser previamente homogeneizadas. Os fatores que podem afetar os valores medidos por DSC em materiais biológicos são o tamanho da amostra, a taxa de aquecimento e a selagem da amostra (RAHMAN, 1995).

Taxas de aquecimento e resfriamento de (2 a 10) °C·min⁻¹ são normalmente aplicadas para pequenas amostras em cadinhos de alumínio selados hermeticamente (RAHMAN et al., 2009).

Matuda (2008) testando diferentes taxas de aquecimento por DSC (0,5; 1,0; 2,0 e 5,0) °C·min⁻¹ em massa de pão encontrou diferenças nos valores da entalpia de fusão e temperatura inicial de congelamento.

A mudança na entalpia de um alimento é usada para estimar a energia que deve ser adicionada ou retirada. Por causa da dificuldade em medir separadamente calor sensível do calor latente em alimentos congelados, torna-se muito conveniente usar a entalpia para quantificar a energia envolvida em alimentos congelados, uma vez que existe água não congelável nos alimentos mesmo a baixas temperaturas (WANG; WELLER, 2006).

A partir da equação 2.1 a fração mássica do gelo formado ou de água congelada, pode ser obtida (massa de gelo/massa total da mistura), através da relação de entalpia de fusão da amostra ($\Delta_{fus}H$) e o calor latente de fusão do gelo ($L = 334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$):

$$x_{gelo} = \frac{\Delta_{fus}H}{L} \quad (2.1)$$

Sendo, x_{gelo} a fração mássica de gelo (g/100g de produto) e $\Delta_{fus}H$ a entalpia de fusão ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$).

Quando a temperatura interna da massa de pão atinge um valor próximo a -3 °C (temperatura de início do congelamento) aparecem os primeiros cristais de gelo no meio extracelular por nucleação da água congelável disponível (fração de água livre e fração de água ligada aos constituintes). No entanto, uma pequena fração de água não congela por estar presa a ligações fortes de grupos polares dos constituintes ou ligada à micro cavidades muito estreitas (DRAPON et al., 1996).

De acordo com Hamdami, Monteau e LeBail (2004), a água não congelável pode ser determinada pela subtração da fração de gelo, determinada a partir da endoterma de fusão no DSC a -40 °C, do conteúdo total inicial de água:

$$x_{\text{água não congelável}} = x_{\text{água total}} - x_{gelo} \quad (2.2)$$

A temperatura inicial (T_{onset}), temperatura de pico (T_{pico}) e temperatura final de congelamento (T_{endset}) podem ser determinadas por DSC a partir da exoterma de calor (RAHMAN et al., 2009).

A atividade de água (a_w) é uma propriedade de soluções aquosas, que é definida como a razão da pressão parcial de vapor de equilíbrio da água no sistema (P) e a pressão parcial de vapor em equilíbrio da água pura (P_0) a uma mesma temperatura expressa na equação 2.3 (REID, 2007):

$$a_w = \left(\frac{P}{P_0} \right)_T \quad (2.3)$$

A atividade de água também pode ser expressa como a umidade relativa de equilíbrio (URE) do ar ao redor do alimento a uma mesma temperatura (SAHIN; SUMNU, 2006):

$$a_w = \frac{URE}{100} \quad (2.4)$$

A temperatura inicial de congelamento pode ser determinada a partir da medida da atividade de água (experimental) e pela equação de depressão do ponto de congelamento se as seguintes condições forem assumidas: o alimento é sistema heterogêneo em um estado de equilíbrio termodinâmico a pressão constante; o sistema está sempre acima da temperatura eutética; a lei de *Raoult* é aplicável; a capacidade térmica da fase de solução é função linear da concentração e é independente da temperatura; a capacidade térmica da fase sólida é constante. Respeitadas estas condições, a equação proposta por Bartlett⁴ (1944, apud CHEN 1985) é válida:

$$\frac{d(\ln a_w)}{dT} = \frac{M_w \times L}{R \times T^2} \quad (2.5)$$

Sendo a_w a atividade de água (adimensional), M_w a massa molar da água ($18 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$), L o calor latente de fusão da água ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$), R a constante dos gases ideais ($8,315 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

⁴BARTLETT, L.H. A thermodynamic examination of the latent heat of food. *Refrig. Eng.* v. 4, p. 377, 1944.

A partir da lei de *Raoult*, válida quando uma solução diluída pode ser considerada como solução ideal, a atividade de água pode ser dada em função da fração molar da água em solução:

$$a_w = \frac{X_w}{X_w + \left(\frac{M_w}{M_{ss}} \right) X_{ss}} \quad (2.6)$$

Onde: $X_w = \frac{x_w}{M_w}$; $X_{ss} = \frac{x_{ss}}{M_{ss}}$

Em que X é a fração molar e x a fração mássica de cada componente

Dependendo da disponibilidade de água e temperatura, mudanças drásticas ocorrem nas propriedades físicas dos alimentos. A vida de prateleira de produtos alimentícios congelados deve ser bastante controlada pelo estado físico das frações concentradas dos solutos produzidas pela separação do gelo. É desejável saber como esse estado físico muda com a temperatura. A principal relação assumida com a qualidade e sua vida de prateleira é que a estabilidade é mantida no estado vítreo, onde a difusão de solutos e degradação de reações é bastante limitada e a estabilidade ao longo do tempo de armazenamento é esperada (SAHIN; SUMNU, 2006).

Quando um sólido é resfriado e alcança a condição de transição vítrea, é convertido da condição de sólido gomoso para um sólido “vítreo”, mais rígido e frágil. Nesta condição, a velocidade das reações ou transições que acarretam na perda da qualidade da massa diminui, de modo que alimentos congelados a temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea apresentam menores velocidades de deterioração, mantendo sua qualidade por um período mais longo (RIBOTTA; PESSOA FILHO; TADINI, 2009).

A temperatura de transição vítrea (T_g) é de difícil determinação devido a sua complexidade e heterogeneidade. É comum usar a curva de aquecimento obtida por DSC para sua determinação e taxas de $5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ normalmente são usadas. Entretanto, a taxa de aquecimento afeta os valores de transição vítrea. Condições experimentais como taxa de resfriamento, tamanho da amostra e condições de

reaquecimento devem estar sempre de acordo para a obtenção da transição vítrea (RAHMAN, 2007).

A transição vítrea é uma transição de segunda ordem, isso significa que as quantidades termodinâmicas de entalpia, entropia, e volume e com isso o calor latente são os mesmos antes e depois da transição desde que a capacidade calorífica mude (ROSS, 1995). Isso permite a determinação da transição vítrea como uma mudança brusca no fluxo de calor de curvas de DSC durante o aquecimento ou o resfriamento. Por análise térmica dinâmica mecânica (TDMA), nota-se que as propriedades mecânicas de um sistema como viscosidade ou tempo de relaxação mudam por várias ordens de magnitude quando a transição vítrea é passada (BAIER-SCHENK, 2005).

De acordo com Levine e Slade⁵ (1990, apud Laaksonen 2001) a temperatura de transição vítrea em massas de pão congelada, quando determinada por DSC, ocorre entre (– 30 e – 10) °C.

2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos inorgânicos e orgânicos da escala nanométrica (nm) até escala micrométrica (µm). Seu principal uso está na obtenção de imagens tridimensionais na magnitude de (10 a 10000) x. A área a ser examinada ou o micro volume a ser analisado é irradiada por um raio de elétron, o qual pode ser varrido através da superfície do espécime para formar imagens ou estático para obter análises em uma dada posição (GOLDSTEIN et al., 2003).

A sua grande vantagem quando comparado com a técnica de microscopia óptica é a sua alta resolução e em relação à microscopia eletrônica de transmissão (MET) é a sua maior facilidade no preparo das amostras. Por MEV se consegue obter uma impressão sobre a estrutura tridimensional que não é possível por microscopia óptica e por MET (PARADES-LOPEZ, BUSHUK, 1982; AMEND; BELITZ, 1990).

⁵ LEVINE, H.; SLADE, L. Cryostabilization technology: thermoanalytical evaluation of food ingredients and systems. In: MA, C. Y; HARWALKAR, V.R. Thermal Analysis of Foods. London: Elsevier Applied Science, p. 221-305, 1990.

A MEV tem sido amplamente usada para estudar a microestrutura de produtos alimentícios. Para seu estudo, procedimentos de preparação das amostras requerem desidratação, liofilização ou exposição a fixadores. O uso desta técnica pode produzir artefatos, mascarar detalhes da superfície ou causar alteração na microestrutura (BERGLUND; SHELTON; FREEMAN, 1990).

Os fixadores químicos usados em MEV são substâncias, normalmente aldeídos (gluteraldeído, por exemplo), usados em etapas iniciais do processo para preservar uma amostra de material biológico, inibindo ou retardando qualquer reação em andamento. Para isso, os fixadores penetram de forma rápida principalmente em proteínas ou macromoléculas associadas com proteínas. Para aumentar a fixação, as células são tratadas subsequente com uma solução de tetróxido de ósmio (OsO_4) que é um forte oxidante que age sobre as cadeias de lipídio insaturados, como também sobre as proteínas, mas de forma mais lenta, ajudando a preservar o DNA ligado, mas sem preservar os carboidratos (BOZZOLA, 2007).

De acordo com Chabot, Hood, Liboff (1979), materiais como farinha de trigo não precisam de prévio tratamento antes de montados sobre *stubs* (suporte metálico onde se fixa a amostra) e cobertos com uma camada de metal. Entretanto, materiais contendo água devem ser previamente secos antes da montagem e recobrimento.

Roman-Gutierrez, Guilbert e Cuq (2002), descreveram por MEV as mudanças estruturais na farinha de trigo e seus componentes (amido, glúten e pentosanas) durante a hidratação. Os autores demonstraram por micrografias que o amido estava incorporado à proteína na farinha de trigo. Os autores observaram pequenas diferenças na superfície das partículas durante a hidratação e associaram esta observação a efeitos de inchaço da massa causados pela adição de água.

Segundo Varriano-Marston (1977), a interpretação de dados microscópicos pode apresentar dificuldades quando as amostras são tratadas com fixadores químicos ou prévia desidratação. O autor testou quatro procedimentos de desidratação (liofilização, secagem a vácuo, secagem no ar, secagem no ponto-crítico) e considerou também o efeito dos fixadores químicos sobre a estrutura da massa de pão por MEV. Os resultados mostraram que amostras de massa congelada liofilizada sem fixação e amostra de massa fresca desidratada em um dessecador à

vácuo com sílica gel à temperatura ambiente apresentaram mínimas alterações na estrutura das massas. Um resumo dos resultados é apresentado na Tabela 2.4:

Tabela 2.4 – Resultados de várias técnicas de preparação para o estudo de massas no microscópio eletrônico de varredura.

Técnica	Estado da massa	Fixação	Procedimento de desidratação	Resultados	
				Relações espaciais e topográficas	Estrutura fina
1	Congelada	Nenhuma	Liofilizado a -65°C , por 48 h	Excelente	Excelente
2	Congelada	Nenhuma	Dessecador à vácuo e sílica gel por 24 h à temperatura ambiente	Boa	Excelente
3	Congelada	Nenhuma	Ar, 24 h à temperatura ambiente	Razoável	Pobre
4	Congelada	Fixação a vapor de OsO_4	Acetona, secagem no ponto crítico	Pobre	Pobre
5	Congelada	Gluteraldeído + OsO_4	Acetona, secagem no ponto crítico	Pobre	Pobre
6	Não congelada	Nenhuma	Dessecador a vácuo e sílica gel por 24 h à temperatura ambiente	Excelente	Excelente
7	Não congelada	Nenhuma	Ar, 24 h à temperatura ambiente	Pobre	Pobre
8	Não congelada	Fixação a vapor de OsO_4	Acetona, secagem no ponto crítico	Pobre	Pobre
9	Não congelada	Gluteraldeído + OsO_4	Acetona, secagem no ponto crítico	Pobre	Pobre

FONTE: VARRIANO-MARSTON (1977)

Chabot, Hood, Liboff (1979) testaram vários procedimentos em amostras de centro de pães frescos (secagem em ar seco, secagem ao forno a 80°C , congelamento a -60°C seguido de liofilização, imersão em nitrogênio (-196°C) seguida de liofilização), sendo todos os processos mantidos por 24 h. Os autores também testaram procedimentos com o uso de fixadores (secagem em ar seco à temperatura ambiente, desidratação em série com etanol, imersão em nitrogênio seguida de liofilização), para avaliar a estrutura do centro do pão branco. Segundo os autores, o método de preparação das amostras influenciou as características das amostras com fixadores, já que houve alterações na matriz protéica e o desprendimento dos grânulos de amido da mesma matriz, enquanto que o método de secagem aplicado ao pão sem fixador teve pouca influência sobre a estrutura.

Vários autores têm demonstrado por MEV que o preparo e mistura da massa resulta na formação de uma contínua rede de proteína na qual os grânulos de amido estão incorporados (AMEND, BELITZ, 1990; KUKTAITE et al., 2005; LÉTANG, PIAU, VERDIER, 1999; PAREDES-LOPEZ, BUSHUK, 1982; POMERANZ; MEYER; SEIBEL, 1984; PUPPO, CALVELO, AÑON, 2005; ROJAS et al., 2000; SCHLUENTZ, STEFFE, PERRY, 2000).

A MEV tem sido bastante aplicada para avaliar os efeitos do congelamento e do armazenamento congelado sobre a microestrutura da massa de pão. Esta técnica tem sido usada para observar a formação de cristais e a nucleação de gelo na massa e seu efeito sobre a rede de glúten e sua interação sobre os grânulos de amido ao longo do armazenamento congelado.

Varriano-Marston, Hsu, Mahdi (1980) compararam imagens em massas congeladas, descongeladas uma vez e submetidas a ciclos de congelamento-descongelamento. Os autores constataram que mudanças acontecem na estrutura da rede de proteína, como resultado do congelamento e descongelamento. Os ciclos de congelamento-descongelamento concomitante com o derretimento e a recristalização de gelo produziram uma estrutura menos contínua da rede protéica. Os grandes cristais de gelo formados durante a recristalização danificaram completamente a rede de glúten.

Berglund, Shelton, Freeman (1991) estudaram os efeitos do armazenamento congelado de um dia e 24 semanas, sobre a microestrutura de massa de pão submetida a até três ciclos de congelamento-descongelamento, e compararam com a da massa fresca. Segundo os autores, na massa fresca os grânulos de amido aparecem fortemente incorporados à rede de glúten. Na massa congelada por 24 h, os grânulos de amido apareceram sem nenhum dano e a matriz do glúten em sua maioria intacta, com pequenos danos causados por cristais de gelo. Tanto nas massas congeladas por 24 semanas como nas que sofreram ciclos de congelamento a matriz do glúten apareceu menos contínua, mais rompida e separada dos grânulos de amido. Foi observada ainda a presença de grandes cristais de gelo formados durante a recristalização que, segundo eles, pode contribuir para a diminuição da habilidade do glúten em reter gás durante a fermentação.

Zounis et al. (2002b) avaliaram a partir de imagens o efeito do armazenamento de massas de pão a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ciclos de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ com mudanças para $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até 27 semanas, comparadas com uma massa analisada logo após a mistura. Os principais danos foram observados nas massas armazenadas a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em massas submetidas a ciclos, sendo aumentados ao longo do tempo de armazenamento e ocasionando crescimento de vazios na massa e desprendimento dos grânulos de amido da rede de glúten. As massas armazenadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ resultaram em um dano estrutural leve causado pela migração da água e pelo crescimento dos cristais de gelo.

Yi e Kerr (2009) testaram por MEV os efeitos das taxas de congelamento ($19\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, $41\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, $55\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ e $72\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) e temperatura de armazenamento congelado ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$) após 90 dias. Nas imagens, eles concluíram que as maiores taxas de congelamento ($55\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ e $72\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) resultaram em uma estrutura menos rompida. As amostras armazenadas nas temperaturas de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sofreram menores danos em relação àquelas armazenadas em temperaturas mais altas atribuindo ao fato de que em temperaturas maiores existe mobilidade de água dentro da massa, resultando em formação de cristais em diferentes pontos da matriz protéica.

Gan et al. (1990) observaram em suas imagens um grande número de pequenos cristais de gelo na superfície das células gasosas da massa congelada, sendo considerada uma evidência indireta de um filme líquido na interface dos poros gasosos, onde o gelo pode criar núcleos. Esselink et al. (2003) não observaram a presença de cristais de gelo nos poros de massas pré-fermentadas com um dia de armazenamento congelado, mas depois de um período de seis semanas de armazenamento, grandes cristais de gelo foram encontrados nos poros gasosos da massa congelada. Baier-Schenk, Handschin e Conde-Petit (2005) investigaram por MEV a distribuição de gelo em massa pré-fermentada armazenada congelada a $(-22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3)\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até 149 dias e observaram a presença de cristais de gelo após 1 h de congelamento. Após um dia de armazenamento os autores observaram o crescimento e arredondamento dos cristais de gelo. Após 149 dias os cristais alcançaram um tamanho ainda maior ($100\text{ }\mu\text{m}$) e concluíram que o crescimento de cristais provoca redistribuição da água na massa na forma de gelo, afetando as

propriedades dos compostos poliméricos da massa e reduzindo o desempenho no assamento das massas.

Em relação à microestrutura, Huang et al. (2008) compararam o efeito da transglutaminase (0,5 %) em relação ao controle (sem adição da enzima) em uma massa fresca e depois de cinco semanas de armazenamento. Os autores observaram a partir das imagens que a estrutura da massa fresca para o controle e com a adição de enzima foram similares, enquanto que após cinco semanas de armazenamento congelado o controle se mostrou com um glúten menos contínuo, mais rompido e separado dos grânulos de amido em relação a massa com adição da enzima.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a influência da adição de goma guar e goma xantana sobre as propriedades térmicas, textura, microestrutura e atividade de água da massa de pão congelada foi estudada. Baseado nos resultados obtidos por Matuda et al. (2008) quanto ao uso das gomas, um planejamento experimental estrela de segunda ordem (2^2), com três pontos centrais e quatro pontos axiais, conforme Tabela 3.1, foi proposto. Os pontos centrais serviram para estimar o erro experimental e determinar a precisão da equação preditiva.

Tabela 3.1 – Quantidades de goma guar e goma xantana de acordo com o planejamento experimental estrela de segunda ordem (2^2), com três pontos centrais e quatro pontos axiais. A Formulação H0 em destaque corresponde a massa produzida sem adição de gomas (controle).

Massa	Valores codificados		Valores reais	
	Goma Guar	Goma Xantana	Goma Guar ¹ (g/100g)	Goma Xantana ¹ (g/100g)
H1	-1	-1	0,036	0,036
H2	1	-1	0,214	0,036
H3	-1	1	0,036	0,214
H4	1	1	0,214	0,214
H5	-1,41	0	0,000	0,125
H6	1,41	0	0,250	0,125
H7	0	-1,41	0,125	0,000
H8	0	1,41	0,125	0,250
H9	0	0	0,125	0,125
H10	0	0	0,125	0,125
H11	0	0	0,125	0,125
Controle (H0)			0	0

¹ em relação a farinha de trigo (base 100 %).

Todas as formulações foram analisadas quanto à textura, propriedades térmicas, microestrutura e atividade de água ao longo do armazenamento congelado (0, 1, 7, 21, 35, 70 e 170 dias). Nas massas frescas, foram realizados ensaios de textura, umidade e atividade de água.

Os mesmos ensaios foram conduzidos em uma massa produzida sem adição de gomas (controle H0) e os resultados comparados com os obtidos para as massas produzidas de acordo com o planejamento proposto.

3.1 Materiais

Para o presente estudo, foram utilizados os seguintes ingredientes:

- Farinha de trigo (*Triticum aestivum*) doada pelo Moinho Pacífico (conforme laudo apresentado na Tabela 3.2)
- Enzima alfa-amilase GRINDAMYL® A5000; Gomas GRINDSTED® GUAR 250 e GRINDSTED® XANTHAN® 200 doados pela DANISCO Brasil LTDA (Cotia, Brasil);
- Ácido ascórbico P.A. da Casas Americanas (São Paulo, Brasil);
- Sal refinado iodado marca Cisne, adquirido no comércio local;
- Água destilada.

Tabela 3.2 – Laudo da farinha M. Super Prima 365 (MOINHO PACÍFICO, 2009).

Análises	Resultados Físico-Químicos	Análises	Resultados Reológicos
Umidade	14,8 %	Farinografia	
Cinzas	0,69 %	Estabilidade	10,2 min
Glúten seco	9 %	Absorção	58,5 %
Glúten úmido	26,9 %	Desenvolvimento	10,2 min
Cor	L 92,54 b 10,35	ITM	51 U.F.
		Alveograma	$P = 151 \text{ mmH}_2\text{O}$; $L = 38\text{mm}$; $W = 254 \times 10^{-4} \text{ J}$; $P/L = 3,94$

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Preparo da massa

As massas foram preparadas pelo método direto em masseira espiral AL–25 IM (Supremax, Brasil). Com as quantidades apresentadas na Tabela 3.3 os ingredientes secos, com exceção do sal, foram adicionados à masseira e misturados por 1 min em baixa velocidade, com o intuito de homogeneizar os ingredientes. Em seguida foi adicionada a água e misturada por 3 min em baixa velocidade. Por último, foi adicionado o sal e a massa foi misturada em alta velocidade por 12 min. Os tempos de batimento e as temperaturas da farinha de trigo, água, ambiente e final da massa foram monitorados.

As massas foram divididas em porções de 20 g (para as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)) e de 30 g (para a determinação de umidade, atividade de água, análise térmica e textura) e boleadas 10 vezes cada uma em formato cilíndrico.

Três peças de 20 g, duas peças de 30 g e uma peça de 30 g, para cada período de tempo de armazenamento congelado, foram separadas para análise de microestrutura, DSC e textura respectivamente. Peças extras de 20 g e 30 g também foram produzidas caso algum eventual problema ocorresse.

Em nenhuma massa produzida foi adicionado fermento biológico, ingrediente comum para a confecção de pães. A não adição de fermento teve como objetivo não influenciar as medidas (principalmente análise térmica) devido à atividade biológica do fermento.

Tabela 3.3 – Ingredientes empregados na produção de massas de pão.

Ingredientes¹	Quantidade (%)	Quantidade (g)
Farinha de trigo	100	1000
Água	56	560
Sal	2	20
Ácido ascórbico	0,01	0,1
Alfa-amilase ²	0,0031	0,031
Goma Guar ³	-	-
Goma Xantana ³	-	-

¹ em relação a farinha de trigo (base 100 %).

² conforme correção sugerida em manual da DANISCO, s.d.

³ Adição conforme quantidades descritas na Tabela 3.1.

3.2.2 Congelamento das massas

Após o descanso de 10 min, as massas foram colocadas em bandejas de aço inox e submetidas ao congelamento a – 30 °C em câmara climática TCC 7034 (*TIRA CLIMA*, Alemanha) por 50 min. A temperatura no centro da massa (ponto mais lento) e a temperatura ambiente da câmara climática foram adquiridas em tempo real, através de termopares e interface NI acoplada em PC e do programa Labview 8.1 (*National Instruments, EUA*).

Após o congelamento, as massas foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas em freezer plasma a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (FANEM, Brasil) por até 170 dias.

3.3 Análises

3.3.1 Conteúdo de água inicial das massas de pão

Foram determinados em amostras logo após o seu preparo, em triplicata, em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ até peso constante (Instituto Adolfo Lutz, 2005).

3.3.2 Medida de atividade de água

Foram realizadas logo após o preparo da massa e em amostras armazenadas congeladas, em triplicata, no equipamento Aqualab (*Decagon*, Estados Unidos). Nas amostras congeladas, foi retirada das mesmas peças fraturadas para análise de DSC e descongeladas a temperatura ambiente por 20 min para que a medida fosse realizada.

3.3.3 Análise Térmica

Uma pequena quantidade de amostra foi retirada do centro do cilindro de massa ainda congelada, com auxílio de uma lima e um martelo, dentro de uma cápsula de porcelana grande e em ambiente refrigerado. A porção da amostra (15 a 30) mg, foi transportada em isopor com nitrogênio e colocada em cadinho com tampa de 34 μL , selado e colocado no equipamento *DSC-60* (*Shimadzu Corporation*, Japão), calibrado com metal índio (p.f. = $156,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = 28,54\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) do Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) do Departamento de Engenharia Química da USP, sob coordenação do Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

O programa de temperatura aplicado foi resfriar a amostra até $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, seguido de isoterma de 10 min e aquecimento até $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Um fluxo de gás nitrogênio de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi utilizado para minimizar a condensação na célula de medição e um cadinho vazio foi utilizado como referência. A primeira corrida térmica foi conduzida com um cadinho vazio no lugar da amostra para obtenção da linha base.

Os cadinhos de DSC foram pesados antes e depois de cada ensaio, para verificar se houve perda de massa por parte da amostra no decorrer da corrida. O conteúdo total de água presente na massa de pão ($x_{\text{água total}}$) foi medido diretamente nos cadinhos de DSC. Estes foram furados e colocados em estufa MA 030 (Marconi, Brasil) a 100 °C por pelo menos 24 h. As amostras foram pesadas em balança analítica GH-202 (AND, Japão) $\pm 0,1$ mg.

Na Figura 3.1, é mostrado um exemplo de curva de DSC obtido pelo programa TA-60WS 2.10 (Shimadzu Corporation, Japão), onde estão representadas as temperaturas de início de evento (T_{onset}), de pico (T_{pico}), de transição vítrea (T_g) e entalpia ($\Delta_{\text{fus}}H$), que corresponde à área acima da curva.

Figura 3.1 – Exemplo de uma curva de DSC exibindo as temperaturas inicial de evento (T_{onset}), pico (T_{pico}), transição vítrea (T_g) e entalpia de fusão do gelo ($\Delta_{\text{fus}}H$) (Obtida da formulação H2, após 1 dia de armazenamento congelado).

3.3.4 Análise de Textura

A textura da massa foi determinada através do teste de extensão uniaxial, realizado para cada formulação, na massa fresca e ao longo do armazenamento congelado. A resistência à extensão ($R_{\text{máx}}$) e a extensibilidade (E) da massa foram medidas no texturômetro TA-XTplus pelo método DOU1/KIE usando acessório A/KIE (SMS, 1995). O tempo de repouso na forma de teflon foi de 40 min em estufa a 30 °C

(Nova Ética, Brasil). Para cada formulação foram submetidas ao teste de tração cerca de oito tiras. Na Figura 3.2 é mostrada uma curva típica obtida no teste. As massas congeladas foram retiradas do freezer e mantidas em refrigerador doméstico (a 10 °C) por 3 h e depois o mesmo procedimento descrito anteriormente para massa fresca foi aplicado. As condições de testes foram as seguintes: velocidade de pré-teste: 2,0 mm·s⁻¹; velocidade de teste: 3,3 mm·s⁻¹; velocidade pós-teste: 10 mm·s⁻¹; gatilho: auto 0,10 N; célula de carga de 25 kg.

Figura 3.2 – Exemplo de curva obtida no teste de extensão uniaxial, em que a letra *E* representa a extensibilidade alcançada quando a massa atinge a resistência máxima ($R_{máx}$).

3.3.5 Análise de Microscopia eletrônica de varredura

3.3.5.1 Preparo das amostras para análise

Três amostras de cada formulação de massa de pão congelada (20 g cada) foram submetidas à temperatura de – 60 °C por 30 min, em câmara climática TIRA Clima. Em seguida as amostras foram liofilizadas no equipamento Stokes 12F (*Pennwalt Corporation*, Estados Unidos), em média por 18 h. Após a liofilização, as amostras foram embaladas em sacos de polietileno, seladas e armazenadas em dessecador a vácuo.

As etapas de recobrimento das amostras e obtenção das imagens foram realizadas com auxílio da técnica Liz Zanchetta D'Agostino no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da USP, coordenado pelo Prof. Dr. Henrique Kahn.

3.3.5.2 Recobrimento das amostras

As amostras foram fraturadas manualmente com o auxílio de uma espátula e fixadas em *stubs* com massa de carbono. Após essa etapa as amostras foram recobertas com platina, no equipamento de recobrimento MED020 (*Bal-Tec*, Estados Unidos). Na Figura 3.3 é mostrado o procedimento de fratura e recobrimento das amostras liofilizadas.

Figura 3.3 – Procedimento de fratura e recobrimento das amostras liofilizadas: A) amostra liofilizada inteira; B) amostra fraturada em vários pedaços; C) amostra fraturada fixada em *stub*; D) Vários *stubs* com amostras recobertas encaixados em suporte para análise em microscópio eletrônico de varredura.

3.3.5.3 Captação das Imagens

Após o recobrimento, as amostras foram colocadas na câmara do microscópio eletrônico de varredura Quanta 600F (*FEI*, Holanda), conforme mostrado na Figura 3.3 e as imagens foram capturadas sob alto vácuo e com uma aceleração de voltagem de 10 kV.

3.4 Análise dos Resultados

Os dados obtidos experimentalmente foram tratados através de análise de variância (ANOVA), as diferenças médias significativas confirmadas pelo teste de Tukey ($P < 0,05$) e análise de regressão para verificar a influência e a interação dos componentes através do programa STATGRAPHICS Centurion XV versão 15.2.06 (Manugistics®). A metodologia de superfície de resposta foi aplicada para obter modelos preditivos significativos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise de variância (ANOVA) foi aplicada no intervalo de confiança de 95 % e confirmada pelo teste de Tukey para verificar a influência da incorporação das gomas guar e xantana sobre os parâmetros térmicos, de textura e atividade de água da massa em diferentes períodos de armazenamento congelado.

Apesar de o planejamento experimental utilizado apresentar percentuais de gomas guar e xantana conjuntamente nas diferentes formulações, a análise estatística mostrando os efeitos desses ingredientes sobre os parâmetros estudados foi feita individualmente.

A formulação H5 corresponde à massa com 0,125 g/100g de goma xantana e sem goma guar; enquanto que a H7 corresponde a massa com 0,125 g/100g de goma guar e sem goma xantana, de acordo com o planejamento experimental proposto na Tabela 3.1 e estas foram comparadas às demais formulações.

Como convenção se adotou zero dias de armazenamento como o tempo correspondente às massas frescas, enquanto que para aquelas que foram congeladas e imediatamente descongeladas após o preparo, foi considerado 0,1 dia como tempo de armazenamento congelado (ou seja, 2,4 h).

Além disso, os resultados entre as massas formuladas de acordo com o planejamento experimental foram comparadas com a massa controle para verificar a influência da adição de gomas sobre as diferentes propriedades estudadas.

4.1 Efeito da incorporação de goma guar e goma xantana sobre as propriedades térmicas e atividade de água da massa de pão congelada

Para avaliar o efeito da incorporação de goma guar e goma xantana sobre as propriedades térmicas das massas ao longo do armazenamento congelado os resultados de conteúdo de água total ($x_{\text{água total}}$), conteúdo de gelo (x_{gelo}), entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fus}}H$), temperatura inicial de fusão (T_{onset}), juntamente com os dados de atividade de água (a_w) foram comparados.

Não foi possível obter os resultados referentes ao evento de gelatinização do amido, que são a temperatura inicial de gelatinização (T_{ongel}) e entalpia de gelatinização ($\Delta_{gel}H$), mesmo a baixas taxas de aquecimento ($2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). A baixa sensibilidade do equipamento de *DSC* impossibilitou a visualização e quantificação precisa dos parâmetros térmicos do evento para as massas armazenadas congeladas.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 são mostrados os resultados referentes ao conteúdo de água total ($x_{\text{água total}}$) das massas contendo goma guar e goma xantana ao longo do armazenamento congelado.

A partir dos resultados se observa que após zero dias de armazenamento congelado, não houve diferenças significativas na fração de água total das massas contendo goma guar, porém uma tendência de diminuição nos valores médios desta propriedade foi observada com o aumento da quantidade de goma. Para o mesmo período, o uso de 0,250 g/100g de goma xantana na massa diferiu significativamente ($P < 0,05$) das demais formulações. Diferenças significativas quanto à incorporação das gomas guar e xantana nas massas ao longo do armazenamento congelado não foram encontradas. Porém, após 170 dias de armazenamento congelado as massas apresentaram valores relativamente maiores desta propriedade quando comparado ao período inicial de armazenamento.

Os resultados estão de acordo aos obtidos por Matuda (2008), que não encontrou diferenças na quantidade de água ao longo do armazenamento congelado, indicando que não houve perda de água devido ao ressecamento da massa de pão durante o armazenamento congelado.

Segundo Baier-Schenk et al. (2006), tipicamente o conteúdo de água total em massas está entre 40 g/100g e 45 g/100g, o qual é o limite de absorção dos polímeros da massa, estando de acordo com os resultados encontrados neste trabalho.

Tabela 4.1 – Conteúdo de água total ($x_{\text{água total}}$) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Guar (g/100g)	$x_{\text{água total}}$ (g/100g de produto)								Tukey 5 % **
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	42,9 ± 0,2	43,6 ± 0,0	43,7 ± 0,1	43,4 ± 0,2	43,8 ± 0,2	45,2 ± 0,1	44,2 ± 0,7	43,9 ± 0,2	
0,000	43,0 ± 0,2 ^{aA}	43,6 ± 1,1 ^{aA}	43,8 ± 0,4 ^{aA}	43,0 ± 0,9 ^{aA}	43,2 ± 0,1 ^{aA}	44,1 ± 0,0 ^{aA}	42,7 ± 0,3 ^{aA}	43,8 ± 0,3 ^{aA}	1,9
0,036	42,8 ± 0,3 ^{aA}	43,4 ± 0,8 ^{aAB}	43,9 ± 1,1 ^{aAB}	43,6 ± 0,5 ^{aAB}	44,3 ± 1,0 ^{aB}	43,6 ± 0,3 ^{aAB}	43,3 ± 0,4 ^{aAB}	43,9 ± 0,3 ^{aAB}	1,4
0,125	42,6 ± 0,5 ^{aA}	43,6 ± 0,7 ^{aBC}	43,7 ± 0,9 ^{aBC}	43,1 ± 0,7 ^{aAB}	44,0 ± 0,7 ^{aC}	43,5 ± 0,5 ^{aBC}	43,8 ± 0,6 ^{aBC}	44,0 ± 0,4 ^{aC}	0,8
0,214	42,6 ± 0,2 ^{aA}	43,3 ± 0,8 ^{aA}	43,2 ± 0,7 ^{aA}	44,0 ± 0,9 ^{aA}	43,2 ± 1,2 ^{aA}	43,5 ± 0,8 ^{aA}	43,3 ± 0,2 ^{aA}	44,1 ± 0,4 ^{aA}	1,5
0,250	42,6 ± 0,0 ^{aA}	42,7 ± 0,2 ^{aAB}	43,8 ± 0,1 ^{aBCD}	43,9 ± 0,7 ^{aCD}	43,0 ± 0,1 ^{aABC}	43,3 ± 0,2 ^{aABC}	44,1 ± 0,0 ^{aCD}	44,5 ± 0,3 ^{aD}	1,0
Tukey 5 % **	0,5	1,3	1,5	1,3	1,6	0,9	0,9	0,7	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Tabela 4.2 – Conteúdo de água total ($x_{\text{água total}}$) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Xantana (g/100g)	$x_{\text{água total}}$ (g/100g de produto)								Tukey 5 %*
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	42,9 ± 0,2	43,6 ± 0,0	43,7 ± 0,1	43,4 ± 0,2	43,8 ± 0,2	45,2 ± 0,1	44,2 ± 0,7	43,9 ± 0,2	
0,000	42,4 ± 0,2 ^{abA}	43,8 ± 0,6 ^{aA}	44,4 ± 0,7 ^{aA}	42,8 ± 1,0 ^{aA}	43,5 ± 0,3 ^{aA}	43,6 ± 0,8 ^{aA}	43,3 ± 0,9 ^{aA}	43,8 ± 0,1 ^{aA}	2,2
0,036	42,8 ± 0,3 ^{bA}	44,0 ± 0,4 ^{aAB}	43,9 ± 1,3 ^{aAB}	44,0 ± 0,9 ^{aAB}	44,4 ± 0,4 ^{aB}	43,5 ± 0,7 ^{aAB}	43,1 ± 0,2 ^{aAB}	44,0 ± 0,2 ^{aAB}	1,3
0,125	42,8 ± 0,3 ^{bA}	43,5 ± 0,6 ^{aABC}	43,6 ± 0,5 ^{aBC}	43,1 ± 0,7 ^{aAB}	43,9 ± 0,8 ^{aBC}	43,7 ± 0,4 ^{aBC}	43,9 ± 0,7 ^{aBC}	44,2 ± 0,5 ^{aC}	0,7
0,214	42,6 ± 0,1 ^{bA}	42,7 ± 0,3 ^{aA}	43,2 ± 0,4 ^{aA}	43,6 ± 0,5 ^{aA}	43,2 ± 1,6 ^{aA}	43,5 ± 0,4 ^{aA}	43,4 ± 0,3 ^{aA}	43,9 ± 0,4 ^{aA}	1,3
0,250	42,0 ± 0,0 ^{aA}	43,1 ± 1,4 ^{aA}	43,5 ± 1,8 ^{aA}	44,0 ± 0,0 ^{aA}	43,3 ± 0,5 ^{aA}	42,8 ± 0,1 ^{aA}	43,4 ± 0,6 ^{aA}	44,0 ± 0,0 ^{aA}	2,8
Tukey 5 %**	0,5	1,1	1,5	1,3	1,6	0,9	1,0	0,7	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Análise de variância foi aplicada aos resultados da entalpia de fusão em relação ao tempo de armazenamento congelado para as massas contendo goma guar e goma xantana (Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente).

Após 0,1 dia de armazenamento não houve diferença significativa com a incorporação de goma guar, mas os valores médios das massas mostraram uma tendência de queda desta propriedade com a sua incorporação. Não foram encontradas diferenças significativas entre as formulações com goma guar em cada um dos períodos de armazenamento congelado. No geral, as massas sem adição de goma guar e com 0,036 g/100g foram as que mais sofreram alterações nos valores de entalpia e apresentaram maiores resultados ao longo do armazenamento congelado, enquanto que as massas com a adição de 0,125 g/100g e 0,214g/100g e principalmente 0,250 g/100g sofreram menos alterações e apresentaram valores médios de entalpia menores. Em relação à 0,1 dia, após 170 dias de armazenamento as massas com adições de (0,000 a 0,125) g/100g sofreram diminuição nos valores de entalpia, enquanto que aquelas com (0,214 e 0,250) g/100g não se alteraram. A Figura 4.1 exibe os valores de entalpia das massas contendo goma guar em função do tempo de armazenamento congelado.

Figura 4.1 – Entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) das massas contendo goma guar em função do tempo de armazenamento congelado (t).

Tabela 4.3 – Entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Guar (g/100g)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)							Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)							
	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	88,2 ± 1,3	89,4 ± 0,8	91,2 ± 1,9	85,5 ± 0,1	91,1 ± 1,9	87,9 ± 0,1	81,6 ± 2,2	
0,000	88,9 ± 0,3 ^{aB}	85,7 ± 1,0 ^{aAB}	89,0 ± 0,3 ^{aB}	87,0 ± 1,2 ^{aAB}	87,2 ± 1,5 ^{aAB}	85,4 ± 1,2 ^{aAB}	82,4 ± 2,4 ^{aA}	5,2
0,036	86,6 ± 1,4 ^{aA}	87,8 ± 2,5 ^{aA}	88,9 ± 2,9 ^{aA}	86,7 ± 2,1 ^{aA}	88,9 ± 2,2 ^{aA}	85,7 ± 4,6 ^{aA}	82,7 ± 3,8 ^{aA}	6,3
0,125	86,1 ± 3,0 ^{aA}	86,0 ± 2,5 ^{aA}	85,1 ± 3,2 ^{aA}	86,6 ± 2,3 ^{aA}	86,8 ± 2,1 ^{aA}	87,4 ± 2,9 ^{aA}	84,6 ± 1,2 ^{aA}	3,3
0,214	84,8 ± 1,6 ^{aABC}	87,8 ± 1,2 ^{aBC}	87,9 ± 1,3 ^{aBC}	83,0 ± 3,7 ^{aA}	89,2 ± 0,8 ^{aC}	86,8 ± 2,0 ^{aABC}	84,4 ± 1,4 ^{aAB}	4,4
0,250	82,9 ± 0,1 ^{aA}	87,5 ± 1,1 ^{aA}	87,3 ± 1,0 ^{aA}	85,1 ± 0,5 ^{aA}	86,9 ± 0,7 ^{aA}	84,7 ± 4,7 ^{aA}	83,2 ± 1,5 ^{aA}	7,7
Tukey 5 %**	4.2	3.9	4.8	4.5	3.3	5.7	2.9	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Tabela 4.4 – Entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Xantana (g/100g)	$\Delta_{fus}H$ (J/g)							Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)							
	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	88,2 ± 1,3	89,4 ± 0,8	91,2 ± 1,9	85,5 ± 0,1	91,1 ± 1,9	87,9 ± 0,1	81,6 ± 2,2	
0,000	86,1 ± 0,0 ^{aA}	87,4 ± 0,4 ^{aA}	83,0 ± 4,9 ^{aA}	86,9 ± 0,9 ^{aA}	86,0 ± 0,8 ^{aBA}	86,7 ± 2,3 ^{aA}	83,4 ± 1,9 ^{aA}	8,8
0,036	85,6 ± 1,3 ^{aA}	88,6 ± 1,0 ^{aAB}	89,6 ± 2,3 ^{aB}	86,3 ± 1,7 ^{aAB}	89,6 ± 1,5 ^{bB}	87,5 ± 1,7 ^{aAB}	84,8 ± 1,4 ^{aA}	4,0
0,125	86,0 ± 3,6 ^{aAB}	85,6 ± 2,4 ^{aAB}	86,5 ± 2,4 ^{aAB}	87,1 ± 1,7 ^{aAB}	87,5 ± 1,1 ^{bB}	87,4 ± 2,9 ^{aB}	84,0 ± 1,6 ^{aA}	3,1
0,214	85,8 ± 2,3 ^{aA}	87,0 ± 2,2 ^{aA}	87,2 ± 1,2 ^{aA}	83,3 ± 4,3 ^{aA}	88,4 ± 1,5 ^{bA}	85,0 ± 4,3 ^{aA}	82,4 ± 1,1 ^{aA}	6,3
0,250	86,7 ± 0,6 ^{aA}	87,7 ± 0,9 ^{aA}	86,0 ± 5,1 ^{aA}	83,0 ± 0,1 ^{aA}	83,9 ± 3,0 ^{aA}	83,4 ± 1,6 ^{aA}	85,0 ± 0,3 ^{aA}	9,3
Tukey 5 %**	5.0	3.6	4.8	4.2	3.3	5.3	2.9	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Os valores de entalpia para massas contendo goma xantana após 0,1 dia de armazenamento congelado, não sofreram mudanças significativas, apresentando valores próximos da igualdade nas diferentes formulações. Com 35 dias de armazenamento congelado a adição de 0,250 g/100g diminuiu os valores de entalpia em relação às demais formulações. Nos demais períodos de armazenamento não houve diferenças significativas ($P > 0,05$) entre as formulações testadas. No âmbito geral se observa que as massas sem goma xantana e com (0,036 e 0,125) g/100g apresentaram valores médios de entalpia mais altos, enquanto que a adição de 0,214 g/100g e principalmente 0,250 g/100g apresentaram valores de entalpia mais baixos ao longo do armazenamento congelado. As massas contendo (0,125 e 0,250) g/100g mostraram maior estabilidade, enquanto que as demais sofreram mais alterações ao longo do tempo de armazenamento congelado. Os valores de entalpia nas massas contendo goma xantana são mostrados na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$) das massas contendo goma xantana em função do tempo de armazenamento congelado (t).

Os resultados de entalpia foram influenciados tanto pela incorporação de gomas como pelos períodos de armazenamento congelado. Quando cada formulação foi avaliada isoladamente o efeito sobre esta propriedade ficou mais evidente. Ao final do período de armazenamento as massas com ou sem gomas

tiveram os valores de entalpia diminuídos, com exceção daquelas com mais alto nível de gomas (0,250 g/100g), que sofreram menos variações variaram em relação ao período de armazenamento congelado inicial. As massas sem gomas e aquelas com baixos níveis de incorporação (0,036 g/100g) sofreram maiores variações nos resultados de entalpia e apresentaram resultados relativamente mais altos.

Os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com os obtidos por Matuda et al. (2008), que em relação ao período inicial de congelamento verificaram uma diminuição no valor da entalpia de fusão em massas contendo gomas guar, xantana ou uma mistura das duas gomas após um período de 28 dias a -18°C .

A partir dos resultados de conteúdo de água total ($x_{\text{água total}}$) e entalpia de fusão da água na massa ($\Delta_{\text{fus}}H$) foram calculados os resultados da fração de água congelada (x_{gelo}) com o uso da equação 2.3. Os resultados da x_{gelo} para as massas contendo gomas guar e xantana expressos em g/g de água são mostrados nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

Os resultados mostram que a x_{gelo} não variou significativamente ($P > 0,05$) quanto à incorporação de goma guar e goma xantana em cada um dos períodos de armazenamento congelado. Com 0,1 dia de armazenamento, os valores médios das massas diminuíram com a incorporação de goma guar. As massas contendo gomas oscilaram quanto a x_{gelo} até o período de 35 dias de armazenamento. No entanto, com 70 dias de armazenamento as massas que continham gomas não alteraram ou diminuíram a fração de gelo, enquanto que as massas sem gomas aumentaram sua fração de gelo. Após 170 dias de armazenamento todas as massas sofreram redução na x_{gelo} . As massas contendo (0,125 e 0,250) g/100g de goma guar ou xantana mostraram maior estabilidade e tiveram os valores mais baixos de x_{gelo} nos períodos de armazenamento congelado. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram o comportamento da x_{gelo} das massas contendo goma guar e xantana, respectivamente, ao longo do armazenamento congelado.

Tabela 4.5 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Guar (g/100g)	x_{gelo} (g/g de água)							Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)							
	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	0,61 ± 0,01	0,61 ± 0,00	0,63 ± 0,01	0,58 ± 0,00	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,61 ± 0,00	
0,000	0,61 ± 0,02 ^{aB}	0,59 ± 0,00 ^{aAB}	0,62 ± 0,01 ^{aB}	0,60 ± 0,01 ^{aAB}	0,59 ± 0,01 ^{aAB}	0,60 ± 0,00 ^{aAB}	0,56 ± 0,01 ^{aA}	0,04
0,036	0,60 ± 0,02 ^{aA}	0,60 ± 0,02 ^{aA}	0,61 ± 0,02 ^{aA}	0,59 ± 0,01 ^{aA}	0,61 ± 0,02 ^{aA}	0,59 ± 0,03 ^{aA}	0,57 ± 0,03 ^{aA}	0,05
0,125	0,59 ± 0,02 ^{aA}	0,59 ± 0,02 ^{aA}	0,59 ± 0,02 ^{aA}	0,59 ± 0,01 ^{aA}	0,60 ± 0,01 ^{aA}	0,60 ± 0,02 ^{aA}	0,58 ± 0,01 ^{aA}	0,02
0,214	0,59 ± 0,01 ^{aAB}	0,61 ± 0,01 ^{aB}	0,60 ± 0,00 ^{aAB}	0,58 ± 0,02 ^{aA}	0,61 ± 0,01 ^{aB}	0,60 ± 0,02 ^{aAB}	0,58 ± 0,01 ^{aA}	0,03
0,250	0,58 ± 0,00 ^{aA}	0,60 ± 0,01 ^{aA}	0,60 ± 0,00 ^{aA}	0,59 ± 0,00 ^{aA}	0,60 ± 0,01 ^{aA}	0,58 ± 0,03 ^{aA}	0,56 ± 0,01 ^{aA}	0,05
Tukey 5 %**	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Tabela 4.6 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Xantana (g/100g)	x_{gelo} (g/g de água)							Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)							
	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	0,61 ± 0,01	0,61 ± 0,00	0,63 ± 0,01	0,58 ± 0,00	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,61 ± 0,00	
0,000	0,59+ ± 0,01 ^{aA}	0,59 ± 0,01 ^{aA}	0,58 ± 0,02 ^{aA}	0,60 ± 0,02 ^{aA}	0,59 ± 0,03 ^{aA}	0,60 ± 0,00 ^{aA}	0,57 ± 0,01 ^{aA}	0,05
0,036	0,58 ± 0,01 ^{aAB}	0,61 ± 0,01 ^{aAB}	0,61 ± 0,02 ^{aAB}	0,58 ± 0,01 ^{aA}	0,62 ± 0,02 ^{aB}	0,61 ± 0,01 ^{aAB}	0,58 ± 0,01 ^{aA}	0,03
0,125	0,59 ± 0,02 ^{aB}	0,59 ± 0,02 ^{aAB}	0,60 ± 0,02 ^{aB}	0,59 ± 0,01 ^{aB}	0,60 ± 0,01 ^{aB}	0,60 ± 0,02 ^{aB}	0,57 ± 0,01 ^{aA}	0,02
0,214	0,60 ± 0,01 ^{aAB}	0,60 ± 0,02 ^{aB}	0,60± 0,01 ^{aAB}	0,58 ± 0,02 ^{aAB}	0,61 ± 0,02 ^{aB}	0,59± 0,03 ^{aAB}	0,56 ± 0,02 ^{aA}	0,04
0,250	0,60 ± 0,02 ^{aA}	0,60 ± 0,03 ^{aA}	0,59 ± 0,04 ^{aA}	0,57 ± 0,01 ^{aA}	0,59 ± 0,02 ^{aA}	0,58 ± 0,02 ^{aA}	0,58 ± 0,00 ^{aA}	0,09
Tukey 5 %**	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Figura 4.3 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).

Figura 4.4 – Conteúdo de água congelada (x_{gelo}) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).

Em relação à fração de água congelada, Matuda et al. (2008) observaram em massas armazenadas congeladas por até 28 dias, que a formulação sem gomas e aquela contendo um combinado de goma guar e goma xantana não diferiram significativamente, enquanto que as formulações contendo apenas goma guar ou goma xantana apresentaram uma diminuição desta propriedade.

Baier–Schenck, Handschin e Conde-Petit (2005), ao congelarem massas pré-fermentadas diretamente nos cadinhos de DSC a $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, não encontraram mudanças nos resultados de entalpia e da fração de água congelável nos períodos de (3 a 56) dias de armazenamento.

Lu e Grant (1999) observaram que em relação ao período inicial de armazenamento congelado a entalpia de fusão de suas massas aumentou significativamente por até 16 semanas para quatro variedades de trigo. Este aumento foi justificado pela progressiva liberação de água no congelamento por parte das proteínas do trigo. Bhattacharya, Langstaff e Berzonsky (2003) também relataram um grande aumento na entalpia fusão de 76 J/g com zero dias para 84 J/g e 86 J/g com 4 e 8 semanas de armazenamento, respectivamente, atribuindo à este evento a deterioração da rede de glúten e exposição das massas a temperaturas muito baixas temperaturas.

Sharadanant e Khan (2003) observaram um aumento progressivo na entalpia das massas nos níveis de incorporação de (1 a 3) % de gomas por até 16 semanas de armazenamento congelado. De acordo com os autores, a qualidade da massa é afetada pela quantidade de água congelável que pode formar cristais de gelo na massa e pode ser minimizada com a incorporação de gomas.

De acordo com Baier-Schenk et al. (2005), a discrepância entre os resultados obtidos por DSC é, em parte, explicada pela origem do material, pela preparação da amostra e condições das medidas. As pequenas quantidades de amostra para as medidas de DSC devem ser consideradas, pois a distribuição do gelo na massa é heterogênea, podendo assim explicar alguns desvios encontrados.

A temperatura inicial de fusão (T_{onset}) variou, sem clara tendência ao longo do armazenamento congelado para as formulações estudadas. Variações mais significativas foram observadas após 170 dias de armazenamento, existindo uma diminuição significativa no valor da T_{onset} das massas (Tabelas 4.7 e 4.8).

Tabela 4.7 – Temperatura de início do evento de fusão (T_{onset}) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Guar (g/100g)	T_{onset} (°C)							Tukey 5 %*
	Tempo de armazenamento (dias)							
	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	-5,85 ± 0,33	-5,95 ± 0,13	-5,81 ± 0,07	-5,92 ± 0,00	-5,87 ± 0,07	-6,25 ± 0,11	-7,77 ± 0,11	
0,000	-4,65 ± 0,28 ^{ab}	-4,70 ± 0,12 ^{ab}	-4,71 ± 0,32 ^{ab}	-5,09 ± 0,05 ^{ab}	-4,88 ± 0,06 ^{ab}	-4,85 ± 0,16 ^{abB}	-6,59 ± 0,21 ^{abA}	0,79
0,036	-5,25 ± 0,77 ^{ab}	-5,27 ± 0,84 ^{ab}	-5,43 ± 0,66 ^{ab}	-5,47 ± 0,53 ^{aAB}	-5,63 ± 1,02 ^{aAB}	-5,67 ± 0,52 ^{aAB}	-7,18 ± 0,82 ^{aA}	1,74
0,125	-5,02 ± 0,33 ^{ab}	-5,00 ± 0,21 ^{ab}	-4,94 ± 0,18 ^{ab}	-4,94 ± 0,20 ^{ab}	-4,88 ± 0,26 ^{ab}	-4,91 ± 0,31 ^{bb}	-6,45 ± 0,32 ^{abA}	0,35
0,214	-5,72 ± 0,70 ^{aAB}	-5,02 ± 0,90 ^{aAB}	-5,38 ± 0,65 ^{aAB}	-5,50 ± 1,02 ^{aAB}	-4,63 ± 0,35 ^{aB}	-4,91 ± 0,34 ^{bAB}	-6,21 ± 0,31 ^{bA}	1,53
0,250	-4,94 ± 0,11 ^{ab}	-4,95 ± 0,19 ^{ab}	-4,92 ± 0,06 ^{ab}	-5,00 ± 0,02 ^{ab}	-4,88 ± 0,13 ^{ab}	-5,17 ± 0,11 ^{abB}	-6,67 ± 0,40 ^{abA}	0,74
Tukey 5 %**	0,88	0,98	0,75	0,91	0,86	0,63	0,97	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Tabela 4.8 – Temperatura de início do evento de fusão (T_{onset}) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Xantana (g/100g)	T_{onset} (°C)							Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)							
	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	-5,85 ± 0,33	-5,95 ± 0,13	-5,81 ± 0,07	-5,92 ± 0,00	-5,87 ± 0,07	-6,25 ± 0,11	-7,77 ± 0,11	
0,000	-4,73 ± 0,21 ^{bB}	-4,83 ± 0,33 ^{cbB}	-4,99 ± 0,04 ^{bB}	-5,00 ± 0,13 ^{bB}	-4,95 ± 0,21 ^{aB}	-4,36 ± 0,27 ^{bB}	-6,69 ± 0,08 ^{aA}	0,81
0,036	-5,95 ± 0,26 ^{aA}	-5,89 ± 0,16 ^{aA}	-5,97 ± 0,11 ^{aA}	-6,13 ± 0,39 ^{aA}	-5,49 ± 1,22 ^{aA}	-5,61 ± 0,50 ^{aA}	-6,88 ± 1,11 ^{aA}	1,56
0,125	-5,02 ± 0,35 ^{bB}	-4,94 ± 0,20 ^{bB}	-4,88 ± 0,21 ^{bB}	-4,93 ± 0,19 ^{bB}	-4,83 ± 0,23 ^{aB}	-5,03 ± 0,15 ^{bB}	-6,55 ± 0,26 ^{aA}	0,31
0,214	-5,02 ± 0,76 ^{bB}	-4,41 ± 0,25 ^{cB}	-4,84 ± 0,07 ^{bB}	-4,85 ± 0,29 ^{bB}	-4,77 ± 0,07 ^{aB}	-4,97 ± 0,5 ^{abB}	-6,50 ± 0,29 ^{aA}	0,90
0,250	-4,88 ± 0,01 ^{abB}	-5,12 ± 0,26 ^{bB}	-4,95 ± 0,24 ^{bB}	-5,13 ± 0,06 ^{bB}	-5,07 ± 0,04 ^{aB}	-5,09 ± 0,01 ^{abB}	-6,07 ± 0,43 ^{aA}	0,84
Tukey 5 %**	0,74	0,39	0,31	0,45	0,94	0,58	0,95	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Matuda et al. (2008) em seu estudo, observaram mínimas variações no valor da T_{onset} para massas contendo gomas guar e/ou xantana e desvios significativos para massa sem adição de gomas.

Sharadanant e Khan (2003) relataram uma diminuição no valor da T_{onset} em massas contendo gomas ao longo de oito semanas e um aumento após 16 semanas de armazenamento congelado. Segundo os autores, temperaturas mais altas de armazenamento congelado podem causar a deterioração na qualidade da massa devido a reações físicas, enzimáticas e bioquímicas.

Os valores de atividade de água para as massas contendo goma guar e xantana estão apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente. Após o ciclo de congelamento e descongelamento os valores médios de atividade de água diminuíram. Para as formulações contendo goma xantana, a atividade de água das massas não foi influenciada significativamente ($P > 0,05$) pelo tempo de congelamento, enquanto que para as massas contendo goma guar a atividade de água diminuiu significativamente com 70 dias de armazenamento. Após 170 dias, os valores médios das massas contendo goma guar e das massas contendo até 0,214 g/100g de goma xantana tiveram diminuição nos valores de atividade de água. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram, para as formulações testadas, a variação da atividade de água ao longo do armazenamento congelado.

Matuda (2008) relatou em seu trabalho uma diminuição nos valores de atividade de água após o período de 70 dias de armazenamento para massas contendo goma xantana e uma combinação das gomas guar e xantana e mínimas alterações em massas contendo goma guar. A diminuição nos valores de atividade de água após o ciclo de congelamento e descongelamento e após longo período de armazenamento (no seu caso 140 dias) também foram evidenciados.

Tabela 4.9 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Guar (g/100g)	a_w								Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	0,977 ± 0,002	0,976 ± 0,002	0,975 ± 0,002	0,975 ± 0,003	0,974 ± 0,001	0,971 ± 0,005	0,972 ± 0,005	0,971 ± 0,002	
0,000	0,977 ± 0,002 ^{aB}	0,974 ± 0,002 ^{aAB}	0,972 ± 0,001 ^{aAB}	0,977 ± 0,003 ^{aB}	0,974 ± 0,003 ^{aAB}	0,972 ± 0,002 ^{aAB}	0,973± 0,004 ^{aBAB}	0,970 ± 0,003 ^{aA}	0,005
0,036	0,977 ± 0,001 ^{aB}	0,974 ± 0,002 ^{aAB}	0,975 ± 0,004 ^{aAB}	0,975 ± 0,002 ^{aAB}	0,975 ± 0,003 ^{aAB}	0,973 ± 0,003 ^{aA}	0,973 ± 0,002 ^{bA}	0,971 ± 0,003 ^{aA}	0,004
0,125	0,974 ± 0,003 ^{aAB}	0,974 ± 0,002 ^{aB}	0,974 ± 0,002 ^{aB}	0,974 ± 0,004 ^{aAB}	0,973 ± 0,003 ^{aAB}	0,972 ± 0,003 ^{aAB}	0,972 ± 0,002 ^{abA}	0,971 ± 0,003 ^{aA}	0,002
0,214	0,976 ± 0,003 ^{aC}	0,974 ± 0,002 ^{aBC}	0,974 ± 0,002 ^{aBC}	0,973 ± 0,003 ^{aABC}	0,974 ± 0,002 ^{aBC}	0,973 ± 0,003 ^{aABC}	0,970 ± 0,004 ^{aA}	0,971 ± 0,002 ^{aAB}	0,003
0,250	0,977 ± 0,003 ^{aB}	0,972 ± 0,002 ^{aAB}	0,975 ± 0,001 ^{aB}	0,973 ± 0,001 ^{aAB}	0,972 ± 0,001 ^{aAB}	0,973 ± 0,004 ^{aAB}	0,969 ± 0,002 ^{aA}	0,972 ± 0,002 ^{aAB}	0,004
Tukey 5 %**	0,004	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Tabela 4.10 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Xantana (g/100g)	a_w								Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	0,977 ± 0,002	0,976 ± 0,002	0,975 ± 0,002	0,975 ± 0,003	0,974 ± 0,001	0,971 ± 0,005	0,972 ± 0,005	0,971 ± 0,002	
0,000	0,972 ± 0,003 ^{aA}	0,973 ± 0,001 ^{aA}	0,972 ± 0,002 ^{abA}	0,973 ± 0,002 ^{aA}	0,972 ± 0,003 ^{aA}	0,973 ± 0,004 ^{aA}	0,971 ± 0,002 ^{aA}	0,971 ± 0,002 ^{aA}	0,005
0,036	0,976 ± 0,002 ^{aB}	0,974 ± 0,002 ^{aAB}	0,973 ± 0,003 ^{aAB}	0,974 ± 0,002 ^{aAB}	0,974 ± 0,002 ^{aB}	0,973 ± 0,003 ^{aAB}	0,973 ± 0,002 ^{aAB}	0,971 ± 0,002 ^{aA}	0,003
0,125	0,976 ± 0,003 ^{aU}	0,974 ± 0,003 ^{abCU}	0,974 ± 0,002 ^{abBCU}	0,974 ± 0,004 ^{aCU}	0,973 ± 0,003 ^{abCU}	0,972 ± 0,003 ^{aABC}	0,972 ± 0,003 ^{aAB}	0,971 ± 0,003 ^{aA}	0,002
0,214	0,977 ± 0,002 ^{aC}	0,974 ± 0,002 ^{aABC}	0,976 ± 0,003 ^{bBC}	0,974 ± 0,004 ^{aABC}	0,974 ± 0,003 ^{aABC}	0,972 ± 0,003 ^{aAB}	0,970 ± 0,004 ^{aA}	0,971 ± 0,003 ^{aA}	0,004
0,250	0,974 ± 0,004 ^{aAB}	0,973 ± 0,001 ^{aAB}	0,976 ± 0,002 ^{abB}	0,973 ± 0,004 ^{aAB}	0,972 ± 0,002 ^{aAB}	0,970 ± 0,002 ^{aA}	0,970 ± 0,004 ^{aA}	0,974 ± 0,004 ^{aAB}	0,005
Tukey 5 %**	0,004	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Figura 4.5 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).

Figura 4.6 – Atividade de água (a_w) das massas contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado (t).

Sharadanant e Khan (2003) não observaram quaisquer mudanças nos valores de atividade de água em suas massas contendo gomas por um período de até 16 semanas. Os autores sugerem que seria interessante encontrar a atividade de água da massa no estado congelado, podendo assim determinar as várias mudanças bioquímicas dependentes da atividade de água que ocorrem na massa congelada. Os autores afirmam que as mudanças químicas e fisiológicas podem ser mais dependentes da temperatura do que da atividade de água. Para os autores, a atividade de água é afetada pela adição de curtas cadeias de açúcares e não por longas cadeias de moléculas como gomas hidrofílicas. Esta afirmação está de acordo com os valores obtidos em seus resultados, porém contraria os resultados encontrados neste trabalho.

A temperatura inicial de congelamento pôde ser calculada a partir dos valores de atividade de água aplicados à equação 2.5. Os resultados mostraram que a temperatura inicial de congelamento ao longo do armazenamento congelado apresentou valores compreendidos entre $(-3,21 \text{ e } -2,38) ^\circ\text{C}$, sendo estes valores inferiores aos medidos por DSC. Matuda (2008) afirma que devido a medida da atividade de água ser conduzida à temperatura ambiente e se adotar como hipótese que ela não varia com a temperatura até a formação do primeiro cristal podem não ser válidos para o material estudado.

4.2 Efeito da adição de goma guar e goma xantana sobre os parâmetros de textura da massa de pão congelada

Efeitos distintos foram causados pela adição das gomas guar e xantana sobre a resistência à extensão e extensibilidade das massas ao longo do armazenamento congelado.

Nas Tabelas 4.11 e 4.12 são mostrados os resultados referentes à resistência à extensão ($R_{máx}$) para as formulações contendo goma guar e goma xantana respectivamente, ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Após o ciclo de congelamento (após zero dias de armazenamento congelado) e descongelamento nitidamente se observa que todas as formulações com ou sem adição de goma tiveram a resistência à extensão aumentada. Matuda (2008), usando diferentes quantidades de goma guar e goma xantana observou os mesmos efeitos para suas formulações com exceção à massa contendo 0,5 g/100g de goma guar que não sofreu alteração, devendo isto ser um efeito causado pelo percentual de goma utilizada. O mesmo aumento na resistência à extensão após o ciclo de congelamento e descongelamento da massa foi observado por Baier (2005).

Até o período de 35 dias de armazenamento mínimas variações nestas propriedades foram observadas nas massas congeladas contendo goma guar. Com 70 dias de armazenamento, os valores de resistência à extensão das massas aumentaram com o aumento do conteúdo de goma guar. Com 170 dias de armazenamento o uso de goma guar diminuiu a resistência à extensão nas massas contendo 0,036 g/100g, enquanto que valores superiores a esse foram observados nas demais formulações (Tabela 4.11). Observa-se nitidamente na Figura 4.7 que a resistência à extensão nas massas ($R_{máx}$) aumentou com o tempo de armazenamento congelado e que em geral para quantidades maiores de goma guar, a um dado tempo de armazenamento congelado, essa propriedade também aumentou.

Tabela 4.11 – Resistência à extensão ($R_{m\acute{a}x}$) das massas descongeladas após congelamento, contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Guar (g/100g)	$R_{m\acute{a}x}$ (N)								Tukey 5 %**
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	0,66 ± 0,14	0,79 ± 0,17	0,85 ± 0,09	0,74 ± 0,06	0,85 ± 0,12	0,96 ± 0,06	0,85 ± 0,15	0,79 ± 0,09	
0,000	0,61 ± 0,05 ^{bCA}	0,81 ± 0,13 ^{aBC}	0,75 ± 0,12 ^{aABC}	0,82 ± 0,06 ^{aBC}	0,81 ± 0,15 ^{abBC}	0,85 ± 0,11 ^{aBC}	0,72 ± 0,16 ^{aAB}	0,89 ± 0,12 ^{abc}	0,17
0,036	0,53 ± 0,07 ^{aA}	0,79 ± 0,13 ^{ab}	0,80 ± 0,15 ^{ab}	0,80 ± 0,11 ^{ab}	0,73 ± 0,08 ^{ab}	0,83 ± 0,11 ^{ab}	0,76 ± 0,12 ^{ab}	0,78 ± 0,19 ^{ab}	0,12
0,125	0,52 ± 0,06 ^{aA}	0,82 ± 0,14 ^{aBC}	0,82 ± 0,11 ^{aBC}	0,77 ± 0,11 ^{ab}	0,85 ± 0,17 ^{bBCD}	0,86 ± 0,13 ^{aCD}	0,82 ± 0,13 ^{abBC}	0,92 ± 0,18 ^{bD}	0,08
0,214	0,61 ± 0,07 ^{cA}	0,83 ± 0,10 ^{aBC}	0,85 ± 0,09 ^{aBC}	0,78 ± 0,07 ^{ab}	0,84 ± 0,15 ^{abBC}	0,83 ± 0,17 ^{aBC}	0,90 ± 0,10 ^{bcC}	0,93 ± 0,13 ^{abc}	0,11
0,250	0,53 ± 0,04 ^{abA}	0,78 ± 0,09 ^{ab}	0,84 ± 0,17 ^{aBC}	0,82 ± 0,12 ^{aBC}	0,86 ± 0,08 ^{abBC}	0,89 ± 0,12 ^{aBC}	0,95 ± 0,12 ^{cC}	0,87 ± 0,21 ^{abBC}	0,17
Tukey 5 %**	0,04	0,09	0,09	0,071	0,10	0,09	0,11	0,13	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Tabela 4.12 – Resistência à extensão ($R_{m\acute{a}x}$) de massas descongeladas após congelamento, contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Xantana (g/100g)	$R_{m\acute{a}x}$ (N)								Tukey 5 % *
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	0,66 ± 0,14	0,79 ± 0,17	0,85 ± 0,09	0,74 ± 0,06	0,85 ± 0,12	0,96 ± 0,06	0,85 ± 0,15	0,79 ± 0,09	
0,000	0,50 ± 0,05 ^{aA}	0,91 ± 0,13 ^{bB}	0,84 ± 0,04 ^{aB}	0,77 ± 0,11 ^{abB}	0,89 ± 0,16 ^{abB}	0,89 ± 0,08 ^{aB}	0,89 ± 0,05 ^{abB}	0,90 ± 0,16 ^{abB}	0,15
0,036	0,58 ± 0,08 ^{bA}	0,84 ± 0,10 ^{abB}	0,84 ± 0,10 ^{aB}	0,79 ± 0,07 ^{abB}	0,76 ± 0,11 ^{aB}	0,81 ± 0,13 ^{aB}	0,77 ± 0,11 ^{aB}	0,80 ± 0,17 ^{aB}	0,11
0,125	0,54 ± 0,06 ^{abA}	0,78 ± 0,12 ^{aB}	0,81 ± 0,13 ^{aBC}	0,81 ± 0,10 ^{bB}	0,81 ± 0,13 ^{aB}	0,85 ± 0,12 ^{aBC}	0,81 ± 0,15 ^{abB}	0,89 ± 0,17 ^{abC}	0,08
0,214	0,57 ± 0,08 ^{abA}	0,79 ± 0,13 ^{abB}	0,82 ± 0,14 ^{aBC}	0,79 ± 0,11 ^{abB}	0,81 ± 0,15 ^{aBC}	0,85 ± 0,15 ^{aBC}	0,90 ± 0,11 ^{bBC}	0,94 ± 0,16 ^{abC D}	0,13
0,250	0,50 ± 0,04 ^{aA}	0,86 ± 0,14 ^{abBCD}	0,80 ± 0,12 ^{aBC}	0,70 ± 0,10 ^{aB}	0,97 ± 0,17 ^{bCD}	0,92 ± 0,14 ^{aCD}	0,84 ± 0,15 ^{abBC}	1,00 ± 0,19 ^{bD}	0,18
Tukey 5 % **	0,07	0,11	0,09	0,09	0,13	0,09	0,11	0,18	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Figura 4.7 – Resistência à extensão ($R_{máx}$) das massas contendo goma guar em função do tempo de armazenamento congelado (t).

A presença de goma xantana, em um dado período de armazenamento congelado não influenciou significativamente ($P > 0,05$) a resistência à extensão das massas. No entanto, o ciclo de congelamento e posterior descongelamento alterou esta propriedade indicando uma tendência de aumento da resistência à extensão com o aumento do tempo de armazenamento congelado. Na Figura 4.8 é possível observar o efeito marcante do congelamento sobre a resistência à extensão da massa em todos os tempos de armazenamento congelado em comparação com o tempo zero dias, ou seja, em relação à massa fresca.

Figura 4.8 – Resistência à extensão ($R_{máx}$) das massas contendo goma xantana em função do tempo de armazenamento congelado (t).

De uma maneira geral, as formulações com a incorporação de menores quantidades de goma (0,036 g/100g) às massas sofreram menos alterações e resultaram em valores menores de resistência à extensão em comparação com às demais formulações. A incorporação de níveis mais altos de adição de gomas, xantana e principalmente guar resultaram em um aumento da resistência à extensão ao longo do armazenamento congelado. A esses resultados pode-se atribuir que a adição de uma maior quantidade de goma causou uma diminuição na água livre presente na massa, devido à sua ação crioprotetora, minimizando assim os danos causados à rede de glúten pelos cristais de gelo formados dentro da massa nos períodos de armazenamento congelado.

Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os obtidos por Matuda (2008), que após o período de 70 e 140 dias encontrou um aumento na resistência à extensão das massas para a formulação com 0,5 g/100g de goma guar, mas diferiu quanto à adição de goma xantana que no mesmo nível de adição apresentou valores de resistência à extensão significativamente menor.

Nas Tabelas 4.13 e 4.14 são mostrados os resultados referentes à extensibilidade (E) para as formulações contendo goma guar e goma xantana respectivamente, ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Com zero dias de armazenamento, as massas contendo (0,125 e 0, 250) g/100g de goma guar sofreram um aumento na extensibilidade comparadas aquela sem adição de goma. Contudo, após o ciclo de congelamento e descongelamento (em 0,1 dia) essas formulações sofreram diminuição nos valores de extensibilidade enquanto que as demais formulações não se alteraram.

Até o período de 70 dias de armazenamento congelado diferentes quantidades de goma guar não influenciaram significativamente a extensibilidade das massas ($P > 0,05$). No entanto, com 170 dias de armazenamento congelado, o valor da extensibilidade das massas foi significativamente menor com o aumento da quantidade adicionada de goma guar. Observa-se na Figura 4.9 que a extensibilidade da massa não foi influenciada pelo congelamento até o período de 70 dias.

Figura 4.9 – Extensibilidade (E) das massas contendo goma guar em função do tempo de armazenamento congelado (t).

Tabela 4.13 – Extensibilidade de massas (*E*) descongeladas após congelamento, contendo goma guar ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Guar (g/100g)	<i>E</i> (mm)								Tukey 5 % *
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	13,8 ± 1,6	15,5 ± 3,4	14,5 ± 1,8	13,6 ± 1,1	14,6 ± 1,7	14,1 ± 1,6	13,4 ± 1,8	13,8 ± 2,2	
0,000	13,9 ± 0,7 ^{aAB}	13,7 ± 1,9 ^{aA}	13,6 ± 1,6 ^{aA}	13,2 ± 2,1 ^{aA}	14,4 ± 1,4 ^{aAB}	13,3 ± 1,5 ^{aA}	13,5 ± 1,9 ^{aBA}	16,4 ± 2,4 ^{bb}	2,5
0,036	13,7 ± 1,1 ^{aA}	14,5 ± 1,5 ^{aAB}	14,6 ± 2,5 ^{aAB}	13,4 ± 1,9 ^{aA}	13,4 ± 1,3 ^{aA}	14,3 ± 1,9 ^{aAB}	13,0 ± 2,3 ^{aA}	15,8 ± 2,6 ^{bb}	1,9
0,125	16,2 ± 2,1 ^{bC}	14,0 ± 1,9 ^{aAB}	13,7 ± 1,2 ^{aA}	14,0 ± 2,3 ^{aAB}	13,8 ± 1,7 ^{aA}	13,8 ± 1,4 ^{aAB}	14,9 ± 2,3 ^{bb}	13,6 ± 1,6 ^{aA}	1,1
0,214	14,1 ± 1,4 ^{aA}	14,3 ± 2,1 ^{aA}	14,5 ± 2,0 ^{aA}	13,6 ± 1,4 ^{aA}	12,9 ± 1,9 ^{aA}	13,2 ± 2,0 ^{aA}	14,0 ± 1,7 ^{abA}	13,8 ± 1,3 ^{aA}	1,6
0,250	18,0 ± 3,9 ^{bb}	14,3 ± 1,3 ^{aA}	13,4 ± 1,9 ^{aA}	14,0 ± 1,3 ^{aA}	13,2 ± 1,8 ^{aA}	13,2 ± 1,7 ^{aA}	14,2 ± 1,6 ^{abA}	14,0 ± 1,8 ^{abA}	2,0
Tukey 5 % **	1.5	1.3	1.3	1.4	1.2	1.1	1.5	1.5	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

Tabela 4.14 – Extensibilidade de massas (*E*) descongeladas após congelamento, contendo goma xantana ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Goma Xantana (g/100g)	E (mm)								Tukey 5 % **
	Tempo de armazenamento (dias)								
	0	0,1	1	7	21	35	70	170	
Controle	13,8 ± 1,6	15,5 ± 3,4	14,5 ± 1,8	13,6 ± 1,1	14,6 ± 1,7	14,1 ± 1,6	13,4 ± 1,8	13,8 ± 2,2	
0,000	16,0 ± 1,7 ^{abD}	13,2 ± 0,6 ^{aAB}	13,3 ± 0,8 ^{aABC}	12,8 ± 1,9 ^{aA}	15,0 ± 0,9 ^{ccD}	14,2 ± 1,5 ^{abABCD}	14,9 ± 1,4 ^{abCD}	14,9 ± 1,7 ^{abCD}	1,8
0,036	13,9 ± 1,6 ^{aA}	14,9 ± 1,2 ^{aA}	14,7 ± 1,7 ^{aA}	13,9 ± 1,9 ^{aA}	13,5 ± 1,8 ^{abCA}	14,4 ± 2,3 ^{ba}	13,5 ± 2,4 ^{aA}	15,0 ± 2,5 ^{aA}	1,8
0,125	16,2 ± 2,7 ^{bC}	14,3 ± 1,9 ^{aAB}	13,7 ± 1,4 ^{aAB}	14,0 ± 1,8 ^{aAB}	13,5 ± 1,6 ^{abAB}	13,3 ± 1,1 ^{aA}	14,6 ± 2,2 ^{aB}	13,8 ± 2,3 ^{aAB}	1,1
0,214	14,0 ± 1,0 ^{aAB}	14,1 ± 2,2 ^{aAB}	14,4 ± 2,6 ^{aAB}	13,1 ± 1,4 ^{aAB}	12,7 ± 1,4 ^{aA}	13,1 ± 1,5 ^{aAB}	13,5 ± 1,6 ^{aAB}	14,6 ± 2,1 ^{aB}	1,8
0,250	17,0 ± 2,5 ^{bB}	13,1 ± 1,8 ^{aA}	14,0 ± 1,6 ^{aAB}	14,1 ± 3,6 ^{aAB}	14,4 ± 1,8 ^{bcAB}	14,6 ± 2,2 ^{abAB}	14,7 ± 3,1 ^{aAB}	14,8 ± 1,4 ^{aAB}	3,3
Tukey 5 % **	1,7	1,3	1,3	1,4	1,5	1,1	1,5	1,6	

*Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna e letras maiúsculas iguais na mesma linha, não diferem significativamente ($P > 0,05$).

**Tukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

A extensibilidade não foi influenciada pela incorporação de goma xantana ao longo do armazenamento congelado. Através da Figura 4.10 se observa que esta propriedade sofreu mínimas alterações nos diferentes períodos de armazenamento congelado.

Figura 4.10 – Extensibilidade das massas contendo goma xantana em função do tempo de armazenamento congelado (t).

Matuda (2008) observou que adição de goma guar e goma xantana às massas não alterou sua extensibilidade por um período de até 140 dias de armazenamento congelado.

Sharadanant e Khan (2003) observaram um aumento ou estabilidade na resistência à extensão de massas contendo gomas (CMC, arábica, κ -carragena e alfarroba) em diferentes níveis de adição (1 a 3) % e armazenadas congeladas a $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ por até 16 semanas. Para a formulação sem adição de goma houve diminuição na resistência à extensão e aumento na extensibilidade com o aumento do período de armazenamento congelado sendo causado, segundo o autor, pela deterioração da rede de glúten.

Baier-Schenk (2005) encontrou um aumento na resistência à extensão em massas sem adição de fermento, congeladas por até 17 semanas a -22°C , porém esta propriedade não foi linear nos períodos de armazenamento estudados. A extensibilidade da sua massa também foi afetada pelo armazenamento congelado, mas não apresentou uma tendência muito clara nos períodos de armazenamento avaliados. Segundo o autor, os grandes desvios padrão encontrados dificultaram a interpretação dos resultados.

Angiloni et al. (2008), avaliaram a resistência à extensão e extensibilidade de massas não fermentadas armazenadas a -18°C por um período de até 60 dias feitas a partir de duas farinhas de diferentes qualidades, (farinha com aplicabilidade para biscoitos e outra com qualidade panificável). Pelos resultados encontrados os autores constataram que o efeito do congelamento é particularmente concentrado nos 15 primeiros dias de armazenamento, causado pela cristalização do gelo e redistribuição de água provocada pela modificação na capacidade de retenção de água dos constituintes da massa, resultando em danos à rede de glúten. Com isso, houve uma diminuição na resistência à extensão e na extensibilidade das massas, independente da qualidade da farinha.

Bhattacharya, Langstaff e Berzonsky (2003) estudaram nove tipos de farinha de trigo selecionadas a partir da força do glúten e verificaram um aumento na resistência à extensão durante o armazenamento congelado a -23°C por até quatro semanas, enquanto que para a extensibilidade não houve diferenças estatisticamente significativas para o mesmo período.

Inoue et al. (1994) através de extensografia avaliaram a resistência à extensão e extensibilidade de massas armazenadas em diferentes períodos (0, 1, 7 e 70 dias) a -20°C . A resistência a extensão diminuiu com o aumento do período de armazenamento congelado, enquanto que a extensibilidade não sofreu alteração até sete dias mas aumentou significativamente após 70 dias de armazenamento.

Inoue e Bushuk (1992) testando por método extensográfico quatro massas feitas com farinhas de diferentes quantidades e qualidades de proteína observaram uma diminuição gradativa da resistência à extensão ao longo do armazenamento congelado por até 10 semanas a -20°C . Os autores observaram que a diminuição

na resistência à extensão foi mais lenta para massas feitas com farinhas mais fortes do que para aquelas feitas com farinhas mais fracas. Quanto à extensibilidade os autores observaram um aumento ao longo do período de armazenamento congelado.

El-Hady, El-Samahy e Brummer (1999), observaram um aumento na resistência à extensão e uma diminuição na extensibilidade de massas contendo oxidantes, principalmente ácido ascórbico, armazenadas a -20°C por até três semanas. Para a formulação sem adição de oxidantes, houve uma diminuição na resistência à extensão e um aumento na extensibilidade, tornando a estrutura mais sensível a danos ao longo do congelamento.

Lu e Grant (1999) verificaram que a resistência à extensão de massas feitas a partir de quatro diferentes variedades de farinha de trigo duro primavera, medida por farinografia, diminuiu depois de quatro semanas de armazenamento a -23°C .

Wolt e D'Appolonia (1984b), em massas armazenadas a -23°C por até 10 semanas, encontraram uma diminuição na extensibilidade da massa, medida por extensografia, atribuindo ao resultado uma deterioração na rede do glúten.

Percebe-se que a resistência à extensão das massas é sempre afetada ao longo do armazenamento congelamento devido aos danos sofridos pela rede de glúten. O mesmo se observa com a extensibilidade, mas esta de uma forma mais discreta. O uso de diferentes ingredientes, meios de medição e condições de armazenamento congelado podem ser uma das possíveis causas das diferenças nos resultados encontrados na literatura.

4.3 Efeito da incorporação de goma guar e goma xantana sobre a microestrutura da massa de pão congelada

Para esta medida, se levou em conta os resultados obtidos nos parâmetros térmicos e de textura da massa pão apresentados anteriormente. A partir disso, foram selecionadas as imagens das formulações codificadas apresentadas na Tabela 3.1, relativas à incorporação das gomas guar e xantana: H0 (controle – sem adição de gomas), H1 (0,036 g/100g de cada goma), H4 (0,214 g/100g de cada goma), H6 (0,250 g/100g de goma guar e 0,125 g/100g de goma xantana), H8 (0,125 g/100g de goma guar e 0,250 g/100g de goma xantana) e H9 (0,125 g/100g de cada goma). As imagens foram comparadas em relação à interação glúten-amido em diferentes escalas.

No período inicial de armazenamento (0,1 dia) as interações entre os grânulos de amido e o glúten são bem fortes. A Figura 4.11 mostra a interação entre os grânulos de amido e o glúten em diferentes escalas para a massa controle.

Figura 4.11 – Micrografias da massa controle com 0,1 dia de armazenamento congelado. A – Escala: 40µm; B – Escala: 5µm.

Na porção onde a amostra foi fraturada é possível visualizar os grânulos de amido incorporados à rede de glúten, que está parcialmente rompida devido à fratura, conforme Figura 4.12.

Figura 4.12 – Micrografia da massa controle na região onde foi feita a fratura da amostra com 0,1 dia de armazenamento congelado. Escala: 50µm.

Em uma escala muito maior é possível visualizar a presença de grânulos de amidos de diferentes tamanhos incorporados à rede de glúten, conforme Figura 4.13.

Figura 4.13 – Micrografia da massa controle mostrando os diferentes grânulos de amido presos ao glúten após 0,1 dia de armazenamento congelado. Escala: 20µm.

Em 0,1 dia de armazenamento congelado as massas aparecem com um filme de glúten contínuo e com os grânulos de amido fortemente incorporados. O mesmo foi observado em massas congeladas por alguns autores (ESSELINK et al., 2003; KIM et al., 2003; KONTOGIORGOS; GOFF; KASAPIS, 2008). Segundo Kontogiorgos, Goff e Kasapis (2008) esses vazios que aparecem nas imagens correspondem aos espaços ocupados por bolsas d'água (ou gelo no caso de massas congeladas) ou por inclusão de ar na massa. Visualmente, não se percebe

diferenças entre as formulações testadas neste período de armazenamento congelado. A Figura 4.14 mostra a interação amido-glúten para todas as formulações testadas numa escala de 500µm.

Figura 4.14 – Micrografia das diferentes formulações com 0,1 dia de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Escala: 500µm.

Mínimas variações na estrutura das massas foram observadas com até sete dias de armazenamento (Figura 4.15).

Figura 4.15 – Micrografia das diferentes formulações com 7 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Escala: 500µm.

Com 21 dias de armazenamento as formulações H1, H4, H6 e H9 se mostraram intactas, enquanto que H0 (controle – sem gomas) e H8 (0,125 g/100g de goma guar e 0,250 g/100g de goma xantana) apresentaram pequenos danos na estrutura, estando mais quebradiças.

Os danos causados às massas armazenadas congeladas por 21 dias são mostrados na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Micrografia das diferentes formulações com 21 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500µm.

Com 35 dias de armazenamento congelado os danos causados pelos cristais de gelo às massas foram observados em todas as formulações, que apareceram com pequenos danos na estrutura das massas. No caso da formulação H8, os danos encontrados nas massas com 35 dias foram menos evidentes que aqueles observados com 21 dias de armazenamento. Os danos encontrados nas massas foram mais marcantes nas formulações H0 (controle – sem gomas), H1 (0,036

g/100g de cada goma) e H9 (0,125 g/100g de cada goma). A Figura 4.17 mostra os danos encontrados em cada uma das formulações testadas.

Figura 4.17 – Micrografia das diferentes formulações com 35 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500μm.

Com 70 dias de armazenamento congelado, os danos causados pelos cristais de gelo à rede protéica foram ainda maiores do que os observados nas massas com 35 dias de armazenamento para todas as formulações. A Figura 4.18 mostra todos os danos causados às massas.

Figura 4.18 – Micrografia das diferentes formulações com 70 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500µm.

Após 170 dias de armazenamento, a massa sem adição de gomas exibiu uma estrutura completamente danificada, com a rede de glúten mais danificada e com os grânulos do amido menos associados à matriz protéica que aquela com 70 dias de armazenamento. Além disso, os poros da massa controle ficaram menos uniformes e com a massa dividida em vários blocos. As formulações contendo gomas exibiram uma estrutura danificada, mas menos danos que a massa controle. A Figura 4.19

exibe a imagem da deterioração sofrida pelas massas após o período de 170 dias de armazenamento.

Figura 4.19 – Micrografia das diferentes formulações com 170 dias de armazenamento congelado: A – H0; B – H1, C – H4, D – H6, E – H8 e F – H9. Setas indicam danos causados pelos cristais de gelo. Escala: 500µm.

Ribotta et al. (2004) observaram danos em sua massa contendo 0,5 g/100g de goma guar após um período de 60 dias de armazenamento congelado. Segundo os autores, após esse período a rede de glúten apareceu mais porosa, menos uniforme e mais fina.

Os resultados obtidos neste trabalho para a massa controle estão de acordo com o relatado por Berglund, Shelton e Freeman (1991). Os autores avaliaram por MEV massas frescas, congeladas por 24 h e depois de 24 semanas. Segundo os autores, as massas frescas mostravam os grânulos de amido fortemente presos à rede de glúten, já as massas congeladas por 24 h apresentavam mínimas separações causadas pelo congelamento. Para as massas armazenadas por 24 semanas ($\cong$ 170 dias), a rede de glúten aparecia menos ligada aos grânulos de amido, indicando danos causados pelos cristais de gelo presentes na massa.

Segundo Baier-Schenk, Handschin e Conde-Petit (2005) e Zounis et al. (2002a,b), a massa dos cristais de gelo na massa não muda, mas estes tendem a aumentar de tamanho em centenas de micrometros. Segundo os autores, o crescimento dos cristais de gelo preferencialmente acontece nos poros e é explicado a partir da água presente na forma de gelo na matriz polimérica da massa, que está sendo liberada dessa fase ao longo do armazenamento congelado.

Sharadanant e Khan (2006) mostraram pelas imagens de MEV que massas contendo gomas (alfarroba e arábica) armazenadas congeladas por 8 e 16 semanas nos níveis de adição de (1 e 3) % apareciam com uma rede de glúten menos alterada que o controle (sem adição de gomas), que apresentava os grânulos de amido menos incorporados à rede de glúten. Os autores atribuíram o resultado a estabilidade causada à massa para períodos mais longos devido à adição de gomas, que neste caso minimizaram a quantidade de água livre e, conseqüentemente, cristais de gelo, que segundo eles rompem a estrutura do glúten.

A rede de glúten localizada na superfície de fratura da Figura 4.12 foi bem diferente daquela observada após 170 dias de armazenamento congelado. Com o aumento do período de armazenamento, a rede de glúten foi ficando mais fina e separada dos grânulos de amido. A Figura 4.20 mostra na mesma escala usada após 170 dias, pequenos fragmentos deste material localizados na estrutura formada em sua grande maioria por grânulos de amido.

Figura 4.20 – Micrografia da massa controle na região onde foi fraturada a amostra após 170 dias de armazenamento congelado. Escala: 50µm.

Com o aumento do período de armazenamento congelado e o consequente rompimento e separação do glúten, se observou um aumento na quantidade de pequenos grânulos de amido na massa. A Figura 4.13, mostra a presença dos grânulos de amido dispostos na massa. Após 170 dias, se observa, na mesma escala, um aumento da presença dos pequenos grânulos de amido (Figura 4.21).

Figura 4.21 – Micrografias da massa controle mostrando os diferentes grânulos de amido mais separados do glúten após 170 dias de armazenamento congelado. Escala: 20µm.

Aparentemente, ao longo do congelamento as massas contendo gomas apareceram com poros menores que a massa sem gomas e estes poros foram diminuindo com o aumento da quantidade de goma. Uma das possíveis razões é a

adição de gomas nas massas diminuir a água disponível para congelar, deixando estas com menos bolsas de água na estrutura.

O uso de gomas hidrofílicas mostrou ser uma boa alternativa para minimizar os danos de congelamento, mas longos períodos de armazenamento não evitaram danos maiores à rede de glúten.

5. CONCLUSÕES

Os diferentes métodos de avaliação da qualidade da massa mostraram que, mudanças nas diferentes propriedades estudadas ocorrem quando as massas passam do estado fresco (zero dias) para o estado congelado (0,1 dia). Em geral, nos períodos de armazenamento compreendidos entre zero dias e 35 dias mudanças não foram observadas nas diferentes propriedades das massas estudadas. A partir de 35 dias de armazenamento congelado mudanças significativas foram observadas para as diferentes formulações com ou sem adição de gomas.

A adição de até 0,036 g/100g de goma guar ou xantana resultou em valores maiores ou oscilações nos resultados de entalpia ao longo do armazenamento congelado enquanto que a adição de níveis maiores de goma guar ou goma xantana (0,125 a 0,250) g/100g mostraram maior estabilidade ou valores menores desta propriedade.

A atividade de água foi influenciada significativamente pela adição das gomas e pelo tempo de armazenamento congelado. Quando usada para medida da temperatura inicial de congelamento apresentou resultados mais baixos do que aqueles encontrados por DSC (valores entre $-3,21$ e $-2,38$ °C calculados a partir da atividade de água e entre $-4,36$ e $-7,77$ °C medidos por DSC).

No estudo prolongado da vida de prateleira o valor da extensibilidade não sofreu variações ao longo do armazenamento congelado para as massas contendo goma xantana, enquanto que a adição de (0,125 e 0,250) g/100g de goma guar nas massas resultou em uma diminuição no valor da extensibilidade após 170 dias de armazenamento (16,2 mm e 13,6 mm para as formulações com 0,125 g/100g de goma guar, no estado fresco (zero dias) e após 170 dias de armazenamento congelado respectivamente; 18,0 mm e 14,0 mm para formulações contendo 0,250 g/100g de goma guar, para a massa no estado fresco e após 170 dias de armazenamento congelado, respectivamente).

Comparados ao período inicial, os valores de resistência à extensão aumentaram com o aumento do período de armazenamento congelado. Em geral, a adição de níveis mais altos de gomas aumentou os valores de resistência à extensão nos períodos mais longos de armazenamento congelado estudados (0,95 N para massa contendo 0,250 g/100g de goma guar após 70 dias de armazenamento congelado; 0,93 N e 0,94 N para as formulações contendo 0,214 g/100g de goma guar e goma xantana e após 170 dias de armazenamento congelado, respectivamente; 1,00 N para a formulação contendo 0,250 g/100g de goma xantana após 170 dias de armazenamento congelado).

Por MEV, mudanças nas estruturas foram aumentando progressivamente ao longo do armazenamento congelado pela presença dos cristais de gelo na massa. Os danos foram mais evidentes com 170 dias de armazenamento, onde todas as formulações estavam muito danificadas, sendo mais visível na massa controle (sem gomas), que ficou com o glúten bastante rompido e com os grânulos de amido mais isolados.

Outros dois meios de avaliar a estrutura por MEV puderam ser evidenciados ao mudar a escala e região de análise no microscópio: o primeiro meio foi ao examinar a superfície em que a massa foi fraturada, já que nesta região as massas mostraram um glúten mais fino ao longo do armazenamento congelado e o segundo meio através da visualização dos grânulos de amido em escalas maiores em relação ao período inicial de armazenamento congelado, que ficaram mais visíveis após 170 dias. As gomas ajudaram a minimizar, mas os danos resultantes do congelamento e armazenamento congelado foram inevitáveis para longos períodos de armazenamento.

Os resultados encontrados mostraram que baixos percentuais de goma guar e/ou goma xantana (0,036 g/100g) não foram capazes de minimizar e nem evitar os danos causados pelo congelamento, medidos pelos parâmetros térmicos, nem melhoraram os parâmetros de textura testados. A goma guar mostrou resultados mais satisfatórios a partir de percentuais intermediários testados (0,125 g/100g), enquanto que a goma xantana obteve resultados similares apenas com o mais alto nível de incorporação, ou seja, 0,250 g/100g.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AACC, APPROVED METHODS OF THE AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, 10^a ed. Saint Paul: **American Association of Cereal Chemists**, 1999.
- AMEMMIYA, J. I.; MENJIVAR, J. A. Comparison of small and large deformation measurements of characterize the rheology of wheat flour doughs. **Journal of Food Engineering**, v. 16, p. 91-108, 1992.
- AMEND, T.; BELITZ, H. The formation of dough and gluten - a study by scanning electron microscopy. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und – Forschung**, v. 190, n. 5, p. 401-409, 1990.
- ANGIOLINI, A.; BALESTRA, F.; PINNAVAIA, G. G.; ROSA, M. D. Small and large deformation tests for the evaluation of frozen dough viscoelastic behavior. **Journal of Food Engineering**, v. 87, p. 527-531, 2008.
- AÑON, M. C.; LeBAIL, A.; LEÓN, A. E. Freezing bread dough In HUI, Y. H. **Handbook of Food Science Technology and Engineering**, Boca Raton: CRC Press. 2006. v. 3, capítulo 117.
- BAIER-SHENK, A. **Freezing of bread dough – An Investigation on water and ice properties in relation to dough structure**, 2005. Tese (Doutorado) – Swiss Federal Institute of Technology. Zurich, 2005.
- BAIER-SCHENK, A.; HANDSCHIN, S.; CONDE-PETIT, B. Ice in prefermented frozen bread dough – An investigation based on calorimetry and microscopy. **Cereal Chemistry**, v. 82, p. 251-255, 2005.
- BAIER-SCHENK, A.; HANDSCHIN, S.; ESCHER, F.; CONDE-PETIT, B. Freezing of bread dough: properties of ice and unfrozen matrix in relation to dough structure In **4th Symposium on Food Rheology and Structure**, 2006.

- BÁRCENAS, M. E.; BENEDITO, C.; ROSELL, C. M. Use of Hydrocolloids as bread improvers in interrupted baking process with frozen storage. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 760-774, 2004.
- BERGLUND, P. T.; SHELTON, D. R.; FREEMAN, T. P. Comparison of two sample preparation procedures for low-temperature scanning electron microscopy of frozen bread dough. **Cereal Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 139-140, 1990.
- BERGLUND, P. T.; SHELTON, D. R.; FREEMAN, T. P. Frozen bread dough ultrastructure as affected by duration of frozen storage and freeze-thaw cycles. **Cereal Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 105-107, 1991.
- BHATTACHARYA, M.; LANGSTAFF, T. M.; BERZONSKY, W. A. Effect of frozen storage and freeze-thaw cycles on the rheological and baking properties of frozen doughs. **Food Research International**, v. 36, n. 4, p. 365-372, 2003.
- BORGHT, A. V. D; GOESAERT, H.; VERAVERBEKE, W. S.; DELCOUR, J. A. Fractionation of wheat and wheat flour into starch and gluten: overview on the main processes and the factors involved. **Journal of Cereal Science**, v. 41, p. 221-237, 2005.
- BOT, A. Differential Scanning Calorimetric study on the effects of frozen storage on gluten and dough. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 4, p. 366-370, 2003.
- BOZZOLA, J. J. Conventional specimen preparation techniques for transmission electron microscopy of cultured cells In KUO, J. **Methods in Molecular Biology 369 – Electron Microscopy: Methods and Protocols**, 2^aed. Totowa: Humana Press. 2007, p. 1-18.
- BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Pão**, Resolução - RDC nº 90, de 18 de outubro de 2000.
- CAUVAIN, S. P. Improving the control of staling in frozen bakery products. **Trends in Food Science & Technology**, v. 9, p. 56-61, 1998.
- CAUVAIN, S. P. Breadmaking In OWENS, G. **Cereal Processing Technology**, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001. Capítulo 10.

- CAUVAIN, S. P. Dough retarding and freezing In CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L.S. **Technology of Breadmaking**, London: Blackie Academic & Professional, 2007. p. 175-206.
- CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Bakery Food Manufacture and Quality: Water Control and Effects**, Oxford: Blackwell Science, 2000. 209p.
- CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Baking problems Solved**, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001. 280p.
- CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Baked Products: Science, Technology and Practice**, Oxford: Blackwell Publishing, 2006. 228p.
- CHABOT, J. F.; HOOD, L. F.; LIBOFF, M. Effect of scanning electron microscopy preparation methods on the ultrastructure of white bread. **Cereal Chemistry**, v. 56, n. 5, p. 462-464, 1979.
- CHEN, C. S. Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: enthalpy and apparent specific heat. **Journal of Food Science**, v. 50, p. 1158-1162, 1985.
- COLLAR, C.; ANDREU, P.; MARTÍNEZ, J. C.; ARMERO, E. Optimization of hydrocolloid addition to improve wheat bread dough functionality: a response surface methodology study. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 467-475, 1999.
- DANISCO BRASIL LTDA. Descrição de produto – PD 208503-7.6 PT – GRINDSTED® Xanthan 200, s.d.
- DANISCO BRASIL LTDA. Descrição de produto – PD 211652-8.10 PT – GRINDSTED® Guar 250, s.d.
- DANISCO BRASIL LTDA. Descrição de produto – PD 217439-3.1 PT – GRINDAMYL® A 5000-B, s.d.
- DANISCO BRASIL LTDA. Enzymatic Flour Standardization with GRINDAMYL™ Bakery Enzymes, Technical Memorandum 1017-3e, 5p, s.d.
- DICKINSON, E. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 35-39, 2003.

- DODIĆ, J.; PEJIN, D.; DODIĆ, S.; POPOV, S.; MASTILOVIĆ, J.; POPOV-RALJIĆ, J.; ZIVANOVIC, S. Effects of hydrophilic hydrocolloids on dough and bread performance of samples made from frozen doughs. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 4, p. 235-241, 2007.
- DRAPON, R.; GUINET, R.; NEYRENEUF, O.; POTUS, J. La ultracongelación. In GUINET, R.; GORDON, B. **La Panificación: aspectos socioeconómicos, materias primas, agentes de fermentación, tecnología, calidad**, Barcelona: Montagud Editores, 1996, p. 386–420.
- EI-HADY, E. A.; EL-SAMAHY, S. K.; BRUMMER, J. M. Effect of oxidants, sodium-stearoyl-2-lactylate and their mixtures on rheological and baking properties of nonprefermented frozen doughs. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 32, n. 7, p. 446-454, 1999.
- ELIASSON, A.; LARSSON, K. **Cereals in Breadmaking**. New York: Marcel Decker, 1993. 376p.
- ESSELINK, E. F. J.; AALST, H. V.; MALIEPAARD, M.; DUYNHOVEN, J. P. M. V. Long-term storage effect in frozen dough by spectroscopy and microscopy. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 4, p. 396-403, 2003.
- FASINA, O. O. Thermophysical Properties of Sweet Potato Puree at Freezing and Refrigeration Temperatures. **International Journal of Food Properties**, v.8, n.1, p. 151-160, 2005.
- GAN, Z.; ANGOLD, R. E.; WILLIAMS, M. R.; ELLIS, P. R.; VAUGHAN, J. G.; GALLIARD, T. The microstructure and gas retention of bread dough. **Journal of Cereal Science**, v. 12, p. 15-24, 1990.
- GIANNOU, V.; KESSOGLOU, V.; TZIA, C. Quality and safety characteristics of bread made from frozen dough. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 99-108, 2003.
- GIANNOU, V.; KESSOGLOU, V.; TZIA. Frozen dough bread: Quality and textural behavior during prolonged storage – Prediction of final product characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 79, p. 929-934, 2007.

- GIANNOU, V.; TZIA, C.; LeBAIL, A. Quality and safety of frozen bakery products In SUN, D. **Handbook of Frozen Food Processing and Packaging**, Boca Raton: CRC Press. 2006, p. 481-502.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. **Scanning Electron Microscopy And X-Ray Microanalysis**, New York: Springer Science and Business Media, 2003, 3^a ed., 688p.
- GUARDA, A.; ROSELL, C. M.; BENEDITO de BARBER, C.; GALOTTO, M. J. Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 241-247, 2004.
- HAEGENS, N. Mixing, dough making and dough makeup In HUI, Y.H. **Bakery Products: Science and Technology**, Oxford: Blackwell Publishing, 2006. p. 245-259.
- HAMDAMI, N.; MONTEAU, J. Y.; LeBAIL, A. Thermophysical properties evolution of French partly baked bread during freezing. **Food Research International**, v. 37, p. 703-713, 2004.
- HOSENEY, R. C. **Principles of Cereal: Science and technology**, Saint Paul: American Association of Cereal Chemists, 1994. 378p.
- HSU, K. H.; HOSENEY, R. C.; SEIB, P. A. Frozen dough. II. Effects of freezing and storing conditions on the stability of yeasted doughs. **Cereal Chemistry**, v. 56, n. 5, p. 424-426, 1979a.
- HSU, K. H.; HOSENEY, R. C.; SEIB, P. A. Frozen dough. I. Factors affected stability of yeasted doughs. **Cereal Chemistry**, v. 56, n. 5, p. 419-424, 1979b.
- HUANG, W. N.; YUAN, Y.L.; KIM, Y.S.; CHUNG, O.K. Effects of transglutaminase on rheology, microstructure and baking properties of frozen dough. **Cereal Chemistry**, v. 85, n. 3, p. 301-306, 2008.
- INOUE, Y.; BUSHUK, W. Studies on frozen doughs I. Effects of frozen storage and freeze-thaw cycles on baking and rheological properties. **Cereal Chemistry**, v. 68, n. 6, p. 627-631, 1991.

- INOUE, Y.; BUSHUK, W. Studies on frozen doughs II. Flour quality requirements for bread production from frozen dough. **Cereal Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 423-428, 1992.
- INOUE, Y.; BUSHUK, W. Effects of freezing, frozen storage, and thawing on dough and baked goods In JEREMIAH, L. E. **Freezing Effects on Food Quality**, New York: Marcel Dekker, 1996. p. 367-400.
- INOUE, Y.; SAPIRSTEIN, H. D.; TAKAYANAGI, S.; BUSHUK, W. Studies on frozen doughs. III. Some factors involved in dough weakening during frozen storage and thaw-freeze cycles. **Cereal Chemistry**, v. 71, n. 2, p.118-121, 1994.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz - **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 4^a ed. São Paulo, 2005.
- JACKEL, S. S. Frozen dough opportunities keep heating up. **Cereal Foods World**, v. 36, n. 6, p. 529, 1991.
- KENNY, S.; WEHRLE, K.; DENNEHY, T.; ARENDT E. K. Correlations between empirical and fundamental rheology measurements and baking performance of frozen bread dough. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 4, p. 421-425, 1999.
- KERR, W. L. Frozen Food Texture In HUY, Y. H. **Handbook of food Science Technology and Engineering**, New York: CRC Press, v. 2, capítulo 61, 2006.
- KIM, J. H.; MAEDA, T.; MORITA, N. Effect of fungal α -amylase on the dough properties and bread quality of wheat flour substituted with polished flours. **Food Research International**, v. 39, p. 117-126, 2006.
- KIM, J. H.; MORITA, N.; LEE, S. H.; MOON, K. D. Scanning electron microscopic observations of dough and bread supplemented with *Gastrodia elata* blume powder. **Food Research International**, v. 36, p.387-397, 2003.
- KOHAJDOVÁ, Z.; KAROVICOVÁ, J. Application of hydrocolloids as baking improvers. **Chemical Papers**, v. 63, n.1, p. 26-38, 2009.
- KONTOGIORGOS GOFF; KASAPIS. Effect of aging and ice-structuring proteins on the physical properties of frozen flour-water mixtures. **Food Hydrocolloids**,v. 22, p.1135-1147, 2008.

- KUKTAITE, R.; LARSSON, H.; MARTTILA, S.; JOHANSSON, E. Effect of mixing time on gluten recovered by ultracentrifugation studied by microscopy and rheological measurements. **Cereal Chemistry**, v. 82, n. 4, p. 375-384, 2005.
- KULP, K. Carbohydrases In REED, G. **Enzymes in Food Processing**, New york: Academic Press. 1975, 2^a ed., p. 55-122.
- LAAKSONEN, T. J. **Effects of ingredients on phase and state transitions of frozen wheat doughs**, Academic Dissertation. Helsinki, 2001.
- LAI, H.-M.; LIN, T.-C. Bakery products: Science and Technology In HUI, Y.H. **Bakery Products: Science and Technology**, Oxford: Blackwell Publishing, 2006. p. 3-68.
- LeBAIL, A.; GOFF, H. D. Freezing of bakery and desserts products In EVANS, J. A. **Frozen Food Science and Technology**, Oxford: Blackwell Publishing, 2008. p. 184-204.
- LÉTANG, C.; PIAU, M.; VERDIER, C. Characterization of wheat flour- water doughs. Part I. Rheometry and Microstructure. **Journal of Food Engineering**, v. 41, p. 121-132, 1999.
- LI, J.; CHINACHOTI, P.; WANG, D.; HALLBERG, L.M.; SUN, X.S. **Thermal properties of ration components as affected by moisture content and water activity during freezing**. Journal of Food Science, v. 73, n. 9, p. 425-430, 2008.
- LU, W.; GRANT, L. A. Effects of prolonged storage at freezing temperatures on starch and baking quality of frozen doughs. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 656-662, 1999.
- MANDALA, I. G. Physical properties of fresh and frozen stored, microwave-reheated breads, containing hydrocolloids. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 291-300, 2005.
- MANDALA, I.; KAPETANAKOU, A.; KOSTARAPOULOS, A. Physical properties of breads containing hydrocolloids stored at low temperature. II. Effect of freezing. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 1443-1451, 2008.

- MANDALA, I.; KARABELA, D.; KOSTARAPOULOS, A. Physical properties of breads containing hydrocolloids stored at low temperature. I. Effect of chilling. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1397-1406, 2007.
- MARSTON, P. E. Frozen doughs for bread making. **Baker's Digest**, v. 52, n.2, p. 18-20, 37, 1978.
- MATUDA, T. G. **Análise térmica da massa de pão francês durante o processo de congelamento e descongelamento**, 2004. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.
- MATUDA, T. G. **Estudo do congelamento da massa de pão: determinação experimental das propriedades termofísicas e desempenho de panificação**, 2008. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
- MATUDA, T.G.; CHEVALLIER, S.; FILHO, P.A.P.; LeBAIL, A.; TADINI, C.C. Impact of guar and xanthan gums on proofing and calorimetric parameters of frozen bread dough. **Journal of Cereal Science**, v. 48, p. 741-746, 2008.
- MOINHO PACÍFICO. Laudo de análise (LAD 08.001) referente aos resultados físico-químicos do lote M 10 M da farinha de trigo M. Super Prima 365 doada pelo Moinho Pacífico. Santos, 2009. 1p.
- NEYRENEUF, O.; VAN DER PLAAT, J. B. Preparation of frozen bread dough with improved stability. **Cereal Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 60-66, 1991.
- OATES, C. G. Bread Microstructure In CHINACHOTI, P.; VODOVOTZ, Y. **Bread Staling**, Boca Raton: CRC Press. 2001, capítulo 8.
- PARADES-LOPEZ, O.; BUSHUK, W. Development and "undevelopment" of wheat dough by mixing: Microscopic Structure and its relations to breadmaking quality. **Cereal Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 24-27, 1983.
- PATERAS, I. M. C. Bread spoilage and staling In CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Technology of Breadmaking**, London: Blackie Academic & Professional, 1998. p. 240-261.

- PEJIN, D. J.; GRUJIC, S. O.; PEJIN, J. D.; DOSENOVIC, I. S.; KOCIC-TANACKOV, S. D. The influence of carboxymethylcellulose, xanthan and guar-gum addition in bread dough before freezing on metabolism and viability of *Saccharomyces cerevisiae*. **Acta Periodica Technologica**, v. 40, p. 211-220, 2009.
- PENFIELD, M. P.; CAMPBELL, A. M. **Experimental Food Science**, San Diego: Academic Press, 1990. 541p.
- PHIMOLSIRIPOL, Y.; SIRIPATRAWAN, U.; TULYATHAN, V.; CLELAND, D. J. Effects of freezing and temperature fluctuations during frozen storage on frozen dough and bread quality. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 48-56, 2008.
- PIZZINATTO, A. Qualidade da farinha de trigo: conceito, fatores determinantes, parâmetros de avaliação e controle. Apostila de curso, Chocotec-ITAL, Campinas, 1997.
- POMERANZ, Y.; MEYER, D.; SEIBEL, W. Wheat, wheat-rye, and rye dough and bread studied by scanning electron microscopy. **Cereal Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 53-59, 1984.
- POMERANZ, Y.; SHELLENBERGER, J. A. **Bread Science and Technology**, Westpor: Avi Publishing Company, 1971. 262p.
- PUPPO, M. C.; CALVELO, A.; ANON, M. C. Physicochemical and rheological characterization of wheat flour dough. **Cereal Chemistry**, v. 82, n. 2, p.173-181, 2005.
- QUAGLIA, G. **Ciencia y Tecnología de la Panificación**, Zaragoza: Acribia, 1991. 485p.
- RAHMAN, M. S. **Food Properties Handbook**, Boca Raton: CRC Press, 1995. 500p.
- RAHMAN, M. S. Glass transition and state diagram of foods In RAHMAN, M. S. **Handbook of Food Preservation**, 2ªed. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1067p.
- RAHMAN, M. S; MACHADO-VELASCO, K. M; SOSA-MORALES, M. E; VELEZ-RUIZ, J. F. Freezing Point: Measurement, data, and Prediction in RAHMAN, M. S **Food Properties Handbook**, 2ªed. Boca Raton: CRC Press, 2009. p. 154-194.

- RASANEN, J.; BLANSHARD, J. M. V.; MITCHELL, J. R.; DERBYSHIRE, W.; AUTIO, K. Properties of frozen wheat doughs at subzero temperatures. **Journal of Cereal Science**, v. 28, p. 1-14, 1998.
- REID, D. S. Water activity: Fundamental and Relationships In BARBOSA-CANOVAS, G. V.; FONTANA, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods: Fundamentals and applications**, Oxford: Blackwell Publishing, 2007, p. 15-28.
- RIBOTTA, P. D.; LEÓN, A. E.; AÑÓN, M. C. Effect of freezing and frozen storage of doughs on bread quality. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 913-918, 2001.
- RIBBOTA, P.D.; LEON, A. E.; ANON, M.C. Frozen Dough In HUI, Y.H. **Bakery Products: Science and Technology**, Oxford: Blackwell Publishing, 2006. p. 381-390.
- RIBOTTA, P. D.; PÉREZ, G. T.; LEÓN, A. E.; AÑÓN, M. C. Effect of emulsifier and guar gum on micro structural, rheological and baking performance of frozen bread dough. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 305-313, 2004.
- RIBOTTA, P. D.; PESSOA FILHO, P. A.; TADINI, C. C. Massas Congeladas In RIBOTTA, P. D.; TADINI, C. C. **Alternativas Tecnológicas Para la Elaboración e La Conservación de Productos Panificados**, Córdoba, 2009. p. 13-60.
- ROJAS, J. A.; ROSELL, C. M.; BENEDITO de BARBER, C.; PÉREZ-MUNUERA, I.; LLUCH, M. A. The baking process of wheat rolls by cryo scanning electron microscopy. **Europe Food Research Technology**, v. 212, p. 57-63, 2000.
- ROMAN-GUTIERREZ, A. D.; GUILBERT, S.; CUQ, B. Description of microstructural changes in wheat flour and components during hydration by environmental scanning electron microscopy. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 35, p.730-740, 2002.
- ROSELL, C. M. Trends in breadmaking: Low and subzero temperatures In **Innovations in Food Processing: New Techniques and Products**, Boca Raton: CRC Press. 2010, p. 56-80.

- ROSELL, C. M.; GÓMEZ, M. Frozen dough and partially baked bread: An update. **Food Reviews International**, v. 23, p. 303-319, 2007.
- ROSELL, C. M.; ROJAS, J. A.; BENEDITO de BARBER, C. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 75-81, 2001.
- ROSS, Y. H. **Phase Transitions in Foods**, San Diego: Academic Press Inc. ,1995. 360p.
- SAHIN, S.; SUMNU, E. **Physical Properties of Foods**, New York: Springer, 2006. 250p.
- SALAS-MELLADO, M. M. **Estudo da influência da formulação e das condições operacionais dos tipos de congelamento na qualidade da massa e do pão**, 2003. 242p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.
- SCHLUENTZ, E. J.; STEFFE, J.F.; PERRY, N. G. Rheology and microstructure of wheat dough development with controlled deformation. **Journal of Texture Studies**, v. 31, n. 1, p. 41-54, 2000.
- 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.
- SHARADANANT, R.; KHAN, K. Effect of hydrophilic gums on frozen dough: I. Dough quality. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 6, p. 764-772, 2003.
- SHARADANANT, R.; KHAN, K. Effect of hydrophilic gums on the quality of frozen dough: electron microscopy, protein solubility and electrophoresis studies. **Cereal Chemistry**, v. 83, n.4, p. 411-417, 2006.
- SINDIPAN, SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE PANIFICAÇÃO. São Paulo. 2008. Perfil do consumidor nas principais capitais. Disponível em www.sindipan.org.br/asp/panorama.asp#panorama Acesso em fevereiro de 2010.
- SMS, STABLE MICRO SYSTEMS. Extensibility of Dough and Measure of Gluten Quality (TA-XT2 application study REF: DOU1/KIE), 1995.

- STAUFFER, C. E. Principles of Dough formation In CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L.S. **Technology of Breadmaking**, London: Blackie Academic & Professional, 2007. p. 299-328.
- TESTER, R. F; KARKALAS, J.; QI, X. Starch – composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 153-165, 2004.
- VARRIANO-MARSTON, E. A comparison of dough preparation procedures for scanning electron microscopy. **Food Technology**, v. 10, n. 31, p. 32-36, 1977.
- VARRIANO-MARSTON, E.; HSU, K. H.; MAHDI, J. Rheological and structural changes in frozen dough. **Baker's Digest**. v. 54, n. 1, p. 32-34, 41, 1980.
- WANG, D. Q.; KOLBE, E. Thermal properties of surimi analyzed using DSC. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p. 302-308, 1991.
- WANG, L.; WELLER, C. L. Thermophysical Properties of Frozen Foods In Sun, D. **Handbook of Frozen Food and Packaging**, Boca Raton: CRC Press, 2006. p. 101-125.
- WILLIAMS, T.; PULLEN, G. Functional ingredients In CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Technology of Breadmaking**, London: Blackie Academic & Professional, 2007. p. 51-89.
- WOLT, M. J.; D'APPOLONIA, B. L. Factors involved in the stability of frozen dough. II. The effects of yeast type, flour type, and dough additives on frozen-dough stability. **Cereal Chemistry**, v. 61, n.6, p. 213-221, 1984a.
- WOLT, M. J.; D'APPOLONIA, B. L. Factors involved in the stability of frozen dough. II. The influence of yeast reducing compounds on frozen-dough stability. **Cereal Chemistry**, v. 61, n.3, p. 209-212, 1984b.
- YI, J.; KERR, W. L. Combined effects of freezing rate, storage temperature and time on bread dough and baking properties. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 42, p. 1474-1483, 2009.
- ZOUNIS, S.; QUAIL, K. J.; WOOTTON, M.; DICKSON, M. R. Effect of final dough temperature on the microstructure of frozen bread dough. **Journal of Cereal Science**, v. 36, p. 135-146, 2002a.

ZOUNIS, S.; QUAIL, K. J.; WOOTTON, M.; DICKSON, M. R. Studying frozen dough structure using low-temperature scanning electron microscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 35, p. 135-147, 2002b.