TATIANA GUINOZA MATUDA

**ESTUDO DO CONGELAMENTO DA MASSA DE PÃO: DETERMINAÇÃO
EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E DESEMPENHO DE
PANIFICAÇÃO**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Engenharia

São Paulo

2008

TATIANA GUINOZA MATUDA

**ESTUDO DO CONGELAMENTO DA MASSA DE PÃO: DETERMINAÇÃO
EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E DESEMPENHO DE
PANIFICAÇÃO**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Profa. Dra. Livre-Docente
Carmen Cecília Tadini

Co-orientador:
Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa
Filho

São Paulo

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Matuda, Tatiana Guinoza

Estudo do congelamento da massa de pão : determinação experimental das propriedades termofísicas e desempenho de panificação / T.G. Matuda. -- São Paulo, 2008.

153 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Congelamento (Estudo) 2.Propriedade (Propriedades térmicas;Propriedades físicas 3.Panificação (Desempenho)
I.Univer-sidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

À professora Carmen Tadini e ao professor Pedro Pessôa Filho pela orientação, aprendizado e oportunidades ao longo do doutorado.

Ao professor Alain LeBail e sua equipe pelo estágio no *ENITIAA*/França, pelo incentivo e reconhecimento.

À professora Sebnem Tavman da Universidade de Ege/ Turquia pelas dicas sobre o método transiente de aquecimento linear.

Ao colega Fernando Mattio com quem muito aprendi durante os experimentos e elaboração de relatórios.

Aos professores e funcionários do LEA e do departamento pela amizade e auxílio.

Ao professor Dr. Paulo J. Sobral do Laboratório de Tecnologia de Alimentos (LTA) da FZEA/ USP e à pesquisadora Dra. Duclerc F. Parra do CQMA/ IPEN pelo uso do equipamento de DSC e auxílio nas análises.

À professora Dra. Fernanda Collares do Laboratório de Tecnologia de Cereais, Raízes e Tubérculos (LTCRT) da FEA/ UNICAMP pelo uso dos equipamentos para caracterização da farinha de trigo.

À professora Dra. Bernadette Franco do Laboratório de Microbiologia de Alimentos (LMA) da FCF/ USP pelo uso do equipamento de determinação de atividade de água.

Ao professor Antunha, empréstimo da fonte de calor.

Ao Moinho Pacífico e a Danisco Brasil Ltda. que gentilmente doaram as amostras.

Ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

A todos os amigos do LEA, por compartilharmos tantos momentos, difíceis ou alegres.

À minha família pela torcida e muita paciência.

E ao querido Jean por acreditar em nosso melhor!

*Ao querido Deus, pelo cuidado e amor em todos os
questionamentos e transformações.*

RESUMO

O conhecimento de propriedades termofísicas é importante na modelagem, na otimização e no projeto de equipamentos para processos como a fabricação de massa de pão congelada. Neste trabalho, as propriedades termofísicas condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico foram determinadas experimentalmente ao longo do processo de congelamento da massa de pão, pois influenciam diretamente a cinética do processo que, por sua vez, determina a qualidade do pão produzido. Os resultados obtidos mostraram que algumas destas propriedades variaram em função do conteúdo inicial de água e principalmente devido à mudança da temperatura. O valor médio encontrado através da atividade de água das massas ($a_w = 0,950$), para temperatura inicial de congelamento, pode explicar alguns desvios no ajuste dos dados experimentais a modelos disponíveis na literatura baseados na lei de Raoult, que são estritamente relacionados à fração de gelo formada. O uso combinado de goma guar e xantana reduziu a entalpia de fusão ao longo do tempo de armazenamento congelado ($87,4 \text{ J.g}^{-1}$ e $81,2 \text{ J.g}^{-1}$ para a formulação sem gomas, não congelada e após 28 dias de armazenamento congelado; $84,4 \text{ J.g}^{-1}$ e $76,9 \text{ J.g}^{-1}$ para a formulação com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma xantana na massa não congelada e após 28 dias de armazenamento congelado), indicando uma interação entre as gomas na capacidade de ligar água ao longo do tempo de congelamento. Porém, apesar do tempo de congelamento ter reduzido a entalpia de fusão, o processo de congelamento foi o principal fator na queda da taxa de fermentação e da produção de gás pelas leveduras independentemente do tempo de armazenamento congelado.

Palavras-chaves: Propriedades termofísicas. Massa de pão congelada. Goma guar. Goma xantana.

ABSTRACT

The knowledge of thermophysical properties is important to model and optimize equipment design for frozen food processes. In this work, the thermophysical bread dough properties, such as, thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat were experimentally determined during freezing process, due to their influence on the kinetics process, and therefore on bread quality. The results showed that some properties varied according to the initial water content and mainly due to temperature changes. The average value of initial freezing temperature found by water activity ($a_w = 0.950$) explains the deviations between experimental data and available models in the literature based on Raoult's law, which is related to the ice mass fraction. The combined use of guar and xanthan gums reduced the fusion enthalpy along frozen storage time (87.4 J.g^{-1} and 81.2 J.g^{-1} for formulation without gum, non-frozen and after 28 frozen storage days; 84.4 J.g^{-1} and 76.9 J.g^{-1} for formulation with 0.25 % of guar gum and 0.25 % of xanthan gum in non-frozen and after 28 frozen storage days). It indicated the interaction between gums and their ability to hold water along frozen storage. Despite frozen storage reduced the fusion enthalpy, the freezing process itself was the main factor in the decrease in proofing rate and gas production by yeast cells.

Keyword: Thermophysical properties. Frozen bread dough. Guar gum. Xanthan gum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Proteínas presentes na farinha de trigo e estrutura das gliadinas e gluteninas, responsáveis pela formação do glúten.	29
Figura 2.2 – Estrutura da amilose e da amilopectina presentes no amido da farinha de trigo.	30
Figura 2.3 – Mecanismo de ação das enzimas alfa e beta amilase nas cadeias de amilose e amilopectina presentes no amido da farinha de trigo.	32
Figura 2.4 – Diagrama comparativo de diferentes processos de panificação e conservação de pão francês (adaptado de GUINET, s.d.).	39
Figura 2.5 – A: Balança de prato superior para determinação da força de empuxo em amostras menos densas que o líquido e B: Balança analítica para determinação da força de empuxo de amostras mais densas que o líquido (RAHMAN, 1995).	48
Figura 2.6 – Equipamento do método de Fitch para medição da condutividade térmica (i-isolante, s-amostra, l-líquido, c-cobre) (Rahman, 1995).	51
Figura 2.7 – Equipamento para a determinação de difusividade térmica apresentado por Dickerson (1965).	58
Figura 2.8 – Aparato para determinação de calor específico de amostras congeladas proposto por Moline et al. (RAHMAN, 1995).	63
Figura 3.1 – [a] Desenho esquemático do sistema utilizado para aquecer e registrar o aumento da temperatura da amostra (QUEIROZ, 2001); [b] Sonda de aquecimento linear construída em parceria com a IOPE.	76
Figura 3.2 – [a] Sonda de aquecimento linear KS-1 de 6 cm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro; [b] Sonda de aquecimento linear com duas agulhas SH-1 de 30 mm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro, sendo a distância entre as agulhas de 6 mm; [c] Sonda inserida numa amostra de massa de pão de formato cilíndrico; [d] Micro controlador KD2 Pro (Decagon, EUA); [e] Ensaios para determinação das propriedades termofísicas realizados na câmara climática TCC 7034 (TIRA CLIMA, Alemanha).	77
Figura 3.3 – Desenho esquemático da sonda de aquecimento linear com duas agulhas SH-1 de 30 mm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro, sendo a distância entre as agulhas de 6 mm (FONTANA et al., 1999).	78
Figura 3.4 – Exemplo de curva da história da temperatura durante o congelamento de massa de pão (Formulação H4) e o início do armazenamento congelado.	81
Figura 3.5 – Exemplo de uma curva de DSC mostrando temperaturas inicial de evento (T_{onset}), pico (T_{pico}), transição vítrea e entalpia de fusão do gelo (ΔH_f) (Formulação H1, 0 dias de armazenamento).	82
Figura 3.6 – Análise de fermentação e desenvolvimento da massa: [a] preparação da amostra em uma caixa de isopor; [b] massa de pão em frascos plásticos; [c] descongelamento da massa em banho criostático a 10 °C; [d] aparato transdutor de deslocamento; [e] frascos plásticos em banho de água a 30 °C para controlar a fermentação da massa.	83

Figura 3.7 – Esquema do sistema de Peltier utilizado para manter a temperatura da amostra de massa de pão constante a 30 °C, durante a aquisição de imagens durante a fermentação.....	84
Figura 3.8 – Etapas do tratamento da análise de imagens no programa Visilog Xpert 6.3 (Noesis, França) para massa de pão fresca, formulação 2 a 5 min do tempo de fermentação.	84
Figura 3.9 – Exemplo de curva do desenvolvimento da massa obtida no reofermentômetro (CHOPIN, 2001).....	86
Figura 3.10 – Exemplo de geração de gás carbônico da massa obtida no reofermentômetro (CHOPIN, 2001).....	87
Figura 4.1 – Calor específico aparente (cp_{app}) obtidos das curva de DSC de massa de pão com diferentes conteúdos de água (o F1: 0,422 g água/ g produto; x F2: 0,433 g água/ g produto; Δ F3: 0,443 g água/ g produto) antes da correção dinâmica.	94
Figura 4.2 – Calor específico aparente (cp_{app}) em função da temperatura obtido das curvas de DSC antes e após correção dinâmica de Wang e Kolbe (1991) para formulação F1.....	95
Figura 4.3 – Valores de calor específico aparente (cp_{app}) de massa de pão [0,433 g água/ g produto] obtidos experimentalmente Δ e os obtidos a partir do ajuste dos modelos: x Aditivo (Raoult),◇ Aditivo (Milles), * Chen, o Schwartzerg.....	96
Figura 4.4 – Valores obtidos experimentalmente do calor específico aparente da massa de pão em comparação aos preditos por diferentes modelos: ◇ Aditivo (Raoult), o Aditivo (Milles), x Chen e Δ Schwartzberg (linha sólida a 45°) e entre $\pm 5 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ (linha pontilhada).....	97
Figura 4.5 – Dados experimentais e preditos (Raoult, Heldman e Chen) de fração mássica de gelo em função da temperatura, para massa de pão com 0,43 g de água/ g produto de conteúdo de água.	98
Figura 4.6 – [a] Calor específico aparente da água deionizada obtido das curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento; [b] Temperaturas de pico, “onset” e “endset” da água deionizada em relação à taxa de aquecimento.....	100
Figura 4.7 – [a] Calor específico aparente da massa de pão contendo 45,32 % de água, determinado no DSC às diferentes taxas de aquecimento. [b] Temperaturas de pico, “onset” e “endset” da massa de pão em relação à taxa de aquecimento.	103
Figura 4.8 – Exemplo de curvas da variação da temperatura em relação ao tempo de aquecimento registrada pela sonda A, construída no laboratório, da glicerina P.A., aquecida à taxa de $8,1 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}$ no interior, em um ponto próximo da sonda e ambiente.	104
Figura 4.9 – Exemplo de curvas do aumento da temperatura em relação ao tempo de aquecimento registrado pela sonda A para a glicerina p.a., quando aquecida a uma taxa de $8,1 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}$ em um ponto próximo a sonda com e sem o fator de correção proposto por Van der Held e Van Drunen (1949).	105
Figura 4.10 – Condutividade térmica aparente das massas de pão com diferentes conteúdos de água (conforme Tabela 3.1), em diferentes temperaturas: [a] sonda A e [b] sonda B.	108

Figura 4.11 – Exemplo de curvas do aumento da temperatura pelo tempo de aquisição da massa de pão e as correspondentes curvas da temperatura pelo Ln de tempo, adquiridas com a sonda KS-1, para determinação da condutividade térmica.	110
Figura 4.12 – Condutividade térmica aparente da massa de pão com diferentes conteúdos de água, em função da temperatura, determinada através da sonda KS-1.	111
Figura 4.13 – Exemplo de curvas da temperatura pelo tempo de aquisição e respectivas curvas da temperatura pelo Ln de tempo, obtidas com a sonda SH-1, para a determinação da condutividade térmica da massa de pão.	112
Figura 4.14 – Condutividade térmica de massa de pão com diferentes conteúdos de água, determinada através da sonda KS-1.....	113
Figura 4.15 – Condutividade térmica de massa de pão com conteúdos de água de 0,44 g/ g produto, obtidas das sondas KS-1 e SH-1, e predita pelos modelos Paralelo, Série, Maxwell Eucken e dados da literatura (BAIK et al., 2001).....	114
Figura 4.16 – Difusividade térmica aparente da massa de pão com diferentes conteúdos de água, determinada através da sonda KS-1.	115
Figura 4.17 – Difusividade térmica aparente da massa de pão com conteúdos de água de 0,44 g/ g produto: experimental e determinada pelo modelo proposto por Choi e Okos (1986).	116
Figura 4.18 – Calor específico volumétrico da massa de pão com diferentes conteúdos de água, calculada da razão entre condutividade e difusividade térmicas aparentes obtidas pela sonda KS-1.....	117
Figura 4.19 – Densidade aparente da massa congelada obtida da razão entre massa medida diretamente e o volume deslocado em proveta com água destilada para as diferentes formulações.....	118
Figura 4.20 – Valores de densidade aparente da massa de pão com conteúdo de água de 0,44 g/ g produto obtidos experimentalmente, calculados de acordo com o modelo de Choi e Okos (1986) e os apresentados por Lind (1988).....	119
Figura 4.21 – Desenvolvimento da massa da formulação H4 (volume por 100g de amostra) durante a fermentação da massa descongelada, após mantida congelada por 28 dias. Em destaque o trecho reto selecionado para o cálculo da taxa de fermentação.	125
Figura 4.22 – Taxa de fermentação ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ por 100g de produto) de massa de pão, de acordo com as formulações (H1: sem gomas, H2: goma guar, H3: goma xantana e H4: gomas guar e xantana), durante o tempo de armazenamento congelado (não congelada, 7, 14, 21 e 28 dias).	127
Figura 4.23 – Imagens de massas de pão, formulação H1 (sem gomas), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).	129
Figura 4.24 – Imagens de massas de pão, formulação H2 (0,5% goma guar), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).	130

Figura 4.25 – Imagens de massas de pão, formulação H3 (0,5% goma xantana), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).	131
Figura 4.26 – Imagens de massas de pão, formulação H4 (0,25% de cada goma), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).	132
Figura 4.27 – Relação entre a área ocupada pelas bolhas e a total (%), em função do tempo de fermentação (min) para as formulações H1 (sem gomas), H2 (com 0,5% goma guar), H3 (com 0,5% goma xantana) e H4 (com 0,25% de cada goma) da massa de pão não congelada e da descongelada após 28 dias de armazenamento congelado.	133
Figura 4.28 – Altura relativa à pressão máxima $H'm$ (mm), tempo T_x (min) correspondente a porosidade da massa, volume total V_T (mL) de gás carbônico produzido, coeficiente de retenção da massa R_C (%), de acordo com a formulação, ao longo do tempo de armazenamento congelado.	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação comercial, características e aplicação dos diferentes tipos de trigo (PIZZINATTO, 1997).	30
Tabela 2.2 – Propriedades de hidrocolóides empregados em alimentos congelados e de panificação (RUPÉREZ; BRAVO, 2001; SELOMULYO; ZHOU, 2007; DANISCO, sd.).	37
Tabela 2.3 – Modelos estruturais para a determinação de condutividade térmica em alimentos (MIYAWAKI; PONGSAWATMANIT, 1994; HAMDAMI; MONTEAU; LeBAIL, 2003).	57
Tabela 2.4 – Modelos preditivos para determinar o calor específico aparente de alimentos congelados, em função da temperatura.	67
Tabela 2.5 – Modelos preditivos para calcular a fração de gelo de alimentos congelados.	68
Tabela 3.1 – Ingredientes empregados na produção de massas de pão para a determinação das propriedades termofísicas: Formulações F1, F2 e F3 para determinação do calor específico aparente e Formulações FI, FII e FIII para determinação das demais propriedades.	72
Tabela 3.2 – Quantidade de hidrocolóides utilizada em cada formulação. Os valores foram baseados em estudos anteriores para pão de massa fresca (ROSELL; ROJAS; BENEDITO DE BARBER, 2001).	80
Tabela 4.1 – Resultados obtidos nas análises de caracterização dos lotes de farinha de trigo empregados na elaboração das massas nos experimentos.	89
Tabela 4.2 – Conteúdo total de água ($x_{\text{água}}$) medida por gravimetria; entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura inicial de congelamento (T_f), fração de gelo (x_{gelo}), fração de água não congelável ($x_{\text{água não congelável}}$) obtidas das curvas de DSC; temperatura inicial de congelamento (T_f) e tempo total (t_f) obtidos das curvas de tempo-temperatura e atividade de água (a_w) e temperatura inicial de congelamento (T_f) calculada da a_w em função do conteúdo inicial de água das massas.	92
Tabela 4.3 – Entalpia de fusão, T_{onset} , T_{pico} e T_{endset} determinados a partir das curvas obtidas da análise de DSC para água deionizada.	99
Tabela 4.4 – Entalpia de fusão, T_{onset} , T_{pico} e T_{endset} determinados a partir das curvas obtidas na análise de DSC para a massa de pão com conteúdo de água de 0,453 g/ g de produto à diferentes taxas de aquecimento.	101
Tabela 4.5 – Dados de calibração obtidos das sondas de aquecimento linear construídas, com Glicerina P.A. comparados com os da literatura (k_{lit}), nos intervalos de tempo considerados para o cálculo dos valores experimentais (k_{exp}).	106
Tabela 4.6 – Conteúdo de água das massas de pão (conforme Tabela 3.1) utilizadas para determinar condutividade térmica e densidade aparentes.	106

Tabela 4.7 – Conteúdo de água das massas de pão (conforme Tabela 3.1) utilizadas para determinar condutividade térmica (através do sistema KD2 Pro) e densidade aparentes.....	109
Tabela 4.8 – Entalpia de fusão (ΔH_f), conteúdo de água congelada (x_{ice}), T_{onset} , temperatura de transição vítrea (T_g) e conteúdo total de água ($x_{água}$) das curvas de DSC de massa de pão congelada conforme formulação e tempo de armazenamento.....	121
Tabela 4.9 – Entalpia de fusão (ΔH_f), conteúdo de água congelada (x_{ice}), T_{onset} , temperatura de transição vítrea (T_g) e conteúdo total de água ($x_{água}$) das massas de pão de acordo com as formulações (H1: sem gomas, H2: goma guar, H3: goma xantana e H4: gomas guar e xantana) durante o tempo de armazenamento congelado (não congelada, 7, 14, 21 e 28 dias).....	124
Tabela 4.10 – Taxa de fermentação ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ por 100g de produto) de massa de pão, de acordo com as formulações (H1: sem gomas, H2: goma guar, H3: goma xantana e H4: gomas guar e xantana), durante o tempo de armazenamento congelado (não congelada, 7, 14, 21 e 28 dias).....	126
Tabela 4.11 – Extensibilidade das massas descongeladas após congelamento, de acordo com as formulações e ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	135
Tabela 4.12 – Resistência à extensão das massas descongeladas após congelamento, de acordo com as formulações e ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	137
Tabela 4.13 – Atividade de água das massas de pão após congelamento e descongelamento, de acordo com as formulações e ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	138
Tabela 4.14 – Conteúdo de água (%), altura máxima de desenvolvimento H_m (mm), tempo T_1 (min) correspondente a H_m , altura relativa à pressão máxima $H'm$ (mm), tempo T_x (min) correspondente a porosidade da massa, volume total V_T (mL) de gás carbônico produzido, coeficiente de retenção da massa R_C (%), de acordo com as formulações.....	140
Tabela 4.15 – Altura máxima de desenvolvimento H_m (mm), tempo T_1 (min) correspondente a H_m , altura relativa à pressão máxima $H'm$ (mm), tempo T_x (min) correspondente a porosidade da massa, volume total V_T (mL) de gás carbônico produzido, coeficiente de retenção da massa R_C (%), ao longo do tempo de armazenamento congelado.....	140

LISTA DE SIGLAS

AACC	American Association of Cereal Chemists
ABIP	Associação Brasileira das Indústrias de Panificação
CSL	Estearoil-2-lactilato de cálcio
DATEM	Ésteres de ácido diacetil tatártico de monoglicerídios
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FAO	Food Agricultural Organization
FC	Fator de correção
GVH	Gordura Vegetal Hidrogenada
ICC	International Association for Cereal Science and Technology
ITC	Tabela Crítica Internacional
ME	Maxwell-Euken
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PS80	Polisorbato 80
UE	Unidade extensográfica
UF	Unidade farinográfica
URE	Umidade Relativa de Equilíbrio

LISTA DE SÍMBOLOS

α	difusividade térmica ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
β	parâmetro matemático
$\frac{\partial Q}{\partial t}$	fluxo de calor ($\text{J}.\text{s}^{-1}$)
$\frac{\partial T}{\partial x}$	gradiente de temperatura por unidade de espessura ($\text{K}.\text{m}^{-1}$)
$\frac{\Delta T}{\Delta t}$	taxa de temperatura ($\text{K}.\text{s}^{-1}$)
$\frac{\partial T}{\partial t}$	taxa de aquecimento constante ($\text{K}.\text{s}^{-1}$)
ΔH	variação de entalpia ($\text{J}.\text{kg}^{-1}$)
ΔH_f	entalpia de fusão ($\text{J}.\text{kg}^{-1}$)
ΔT	variação de temperatura (K ou °C)
θ	temperatura adimensional
ρ	densidade ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
ρ_{app}	densidade aparente ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
τ	atraso na leitura de sinal no DSC (s)
A	área transversal ao fluxo de calor (m^2)
A_1	volume de CO_2 mantido na massa ao final do teste
A_2	volume de CO_2 liberado pela massa durante a fermentação
a_w	atividade de água
a'_w	atividade de água desconsiderando a água ligada
Bi	número adimensional de Biot
cp	calor específico ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
cp_{app}	calor específico aparente ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
cp^*_{app}	calor específico aparente determinado no DSC ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
cp_v	calor específico volumétrico ($\text{MJ}.\text{m}^{-3}.\text{K}^{-1}$)
D	diâmetro (m)
d	distância entre sensor de temperatura e fonte de calor (mm)
e	espessura da amostra (m)
e	equivalente em água do sistema (kg)
E	$X_{\text{sólidos}}/M_{\text{sólidos}}$

E	$M_{\text{água}}/ M_{\text{sólidos solúveis}}$
F_f	elevação de temperatura devido ao calor de fricção da masseira (°C)
F_o	número adimensional de Fourier
G	peso da amostra na força de empuxo (kg.m.s^{-2})
$(H_m-h)/ H_m$	coeficiente de enfraquecimento da massa (adimensional ou %)
h	coeficiente convectivo de transferência de calor ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
h	altura do desenvolvimento da massa no final do teste (mm)
H	entalpia (J.kg^{-1})
$H'm$	altura máxima da curva de geração de CO_2 (mm)
H_m	altura máxima do desenvolvimento da massa sob compressão (mm)
k	condutividade térmica ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
L	calor latente de fusão da água (J.kg^{-1})
L	abscissa de ruptura da bolha (mm)
l	comprimento (m)
m	massa (kg)
M	massa molar (kg.kmol^{-1})
P	pressão de vapor da água em equilíbrio com o alimento
P	pressão máxima (mmH_2O)
P_o	pressão de vapor da água pura à mesma temperatura
Q	calor fornecido pela fonte (W.m^{-1})
q	taxa de calor (W.m^{-1})
R	constante dos gases ($\text{J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$R\%$	coeficiente de retenção
r	dimensão característica (m)
T	temperatura (°C ou K)
T_∞	temperatura do ar ambiente (°C ou K)
T_1	Tempo relativo ao crescimento máximo da massa H_m (h)
$T'1$	Tempo necessário para alcançar $H'm$ (h)
T_0	temperatura inicial (°C ou K)
$T_{\text{água}}$	temperatura da água (°C ou K)
T_c	temperatura no centro (°C ou K)
T_c	temperatura do centro geométrico, aparato de Dickerson (°C ou K)
T_e	temperatura final de equilíbrio (°C ou K)

T_f	temperatura inicial de congelamento ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_{FT}	temperatura da farinha de trigo ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_g	temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_{massa}	temperatura da massa desejada ao final do batimento ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_R	temperatura do lado externo, aparato de Dickerson ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_x	Tempo necessário para o aparecimento de porosidade na massa (h)
t	tempo (s)
t_0	tempo inicial (s)
t_f	tempo de congelamento (h)
V	volume (m^3)
W	peso da amostra no ar (kg.m.s^{-2})
W	energia para deformação (10^{-4}J)
x	fração mássica
x^v	fração volumétrica
y	deslocamento da curva de DSC em relação à linha base

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	Composição da Massa de Pão	29
2.1.1	Farinha de trigo	29
2.1.2	Água	31
2.1.3	Fermento	31
2.1.4	Enzima alfa-amilase	32
2.1.5	Gordura vegetal, Sal e Açúcar	33
2.1.6	Agentes oxidantes	33
2.1.7	Emulsificantes	34
2.1.8	Hidrocolóides (Gomas)	34
2.2	Processamento do Pão de Massa Congelada	39
2.2.1	Mistura	40
2.2.2	Descanso, Divisão e Modelagem	41
2.2.3	Congelamento	41
2.2.4	Embalagem	42
2.2.5	Armazenamento congelado	43
2.2.6	Descongelamento e Fermentação	43
2.2.7	Forneamento	44
2.3	Propriedades termofísicas	45
2.3.1	Temperatura inicial de congelamento	45
2.3.2	Densidade	47
2.3.2.1	Métodos para determinação da densidade	48
2.3.2.2	Modelo preditivo para densidade de alimentos	49
2.3.3	Condutividade térmica aparente	50
2.3.3.1	Métodos para determinação da condutividade térmica	50
2.3.3.2	Modelos preditivos para condutividade térmica aparente de alimentos	56
2.3.4	Difusividade térmica aparente	58
2.3.4.1	Métodos para determinação da difusividade térmica aparente	58
2.3.4.2	Modelos preditivos para difusividade térmica aparente de alimentos	60

2.3.5	Calor específico, entalpia e fração de gelo	61
2.3.5.1	Métodos para determinação do calor específico.....	62
2.3.5.2	Modelos preditivos para calor específico aparente e fração de gelo	66
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	Materiais	70
3.2	Procedimento experimental	70
3.2.1	Caracterização da Farinha de Trigo	70
3.2.1.1	Farinografia AACC 57-21 (1995)	70
3.2.1.2	Extensografia AACC 54-10 (1995).....	70
3.2.1.3	Alveografia AACC 54-30A (1995)	70
3.2.1.4	“Falling number” (Hagberg) ICC Standard 107/1 (1995).....	71
3.2.1.5	Conteúdo de água AACC 45-15A (1995).....	71
3.2.1.6	Conteúdo de proteína total AACC 46-13 (1995)	71
3.2.1.7	Conteúdo mineral AACC 08-03 (1995)	71
3.2.2	Determinação das propriedades termofísicas	71
3.2.2.1	Determinação das propriedades térmicas: calor específico aparente, entalpia de fusão, conteúdo de água não congelável e fração de gelo	72
3.2.2.2	Conteúdo de água inicial das massas de pão.....	73
3.2.2.3	Medida de atividade de água	73
3.2.2.4	História da Temperatura	73
3.2.2.5	Condutividade Térmica e Difusividade Térmica Aparentes.....	74
3.2.2.6	Densidade aparente.....	79
3.2.3	Influência de hidrocolóides e do tempo de armazenamento congelado na massa de pão	79
3.2.3.1	Influência da adição de goma guar e goma xantana sobre o desempenho da massa durante a fermentação (aumento de volume, características dos poros por microscopia óptica) e parâmetros térmicos	80
3.2.3.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial	81
3.2.3.1.2	Desempenho de fermentação	82

3.2.3.2	Estudo da adição de hidrocolóides sobre os parâmetros de fermentação e a textura da massa de pão após ciclo de congelamento e descongelamento.....	84
3.2.3.2.1	Atividade de água	85
3.2.3.2.2	Textura.....	85
3.2.3.2.3	Produção de gás, permeabilidade da massa, volume e tolerância durante a fermentação	86
3.3	Análise dos resultados	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	89
4.1	Caracterização da Farinha de Trigo	89
4.2	Propriedades termofísicas.....	91
4.2.1	Calor específico aparente, entalpia de fusão, conteúdo de água não congelável e fração de gelo	91
4.2.1.1	Temperatura inicial de congelamento.....	99
4.2.2	Condutividade térmica e difusividade térmica aparentes.....	104
4.2.2.1	Condutividade térmica aparente medida através da sonda de aquecimento linear construída.....	104
4.2.2.2	Sonda de aquecimento linear (KD2Pro)	109
4.2.2.3	Difusividade térmica aparente	115
4.2.3	Densidade.....	117
4.3	Influência da adição de goma guar e goma xantana na massa de pão congelada.....	120
4.3.1	Desempenho da fermentação (desenvolvimento do volume e características dos poros por microscopia óptica) e parâmetros calorimétricos	120
4.3.2	Influência da adição da goma guar e da goma xantana sobre os parâmetros reológicos e de textura da massa de pão congelada.....	134
5	CONCLUSÕES	143
6	BIBLIOGRAFIA	145

1 INTRODUÇÃO

A produção de pães vem sendo continuamente modificada ao longo dos anos, promovida por mudanças de hábitos sociais, pela demanda e pelo interesse de reduzir custos e trabalho (ROSSEL; GÓMEZ, 2007).

O uso de baixas temperaturas em panificação revolucionou o mercado, possibilitando maior praticidade, padronização do produto, conveniência, redução de custos, espaço e equipamentos, variedade de produtos, agilidade e flexibilidade para a produção no ponto de venda e a não exigência de mão-de-obra especializada, (SELOMULYO; ZHOU, 2007). Por estas razões, estabelecimentos como supermercados têm optado pela comercialização de massas congeladas e pães pré-assados.

O segmento de panificação e confeitaria no Brasil é responsável por um faturamento anual da ordem de R\$ 24 bilhões, empregando diretamente aproximadamente 600 mil pessoas (SINDIPAN, 2004). Em 2000, uma empresa de massas congeladas para pães, localizada na cidade de São Paulo, aumentou sua produção em torno de 60 %, produzindo cerca de 9 mil toneladas do produto (BNDES, 2001).

A massa de pão congelada apresenta enfraquecimento na estrutura do glúten e redução da viabilidade da levedura após o descongelamento, o que reduz a produção e retenção de CO₂ durante a fermentação e o volume específico do pão (CASEY; FOY, 1995; RIBOTTA; LEÓN; AÑÓN, 2003). Muitos estudos têm sido realizados devido à importância econômica na indústria de panificação, totalizando aproximadamente 100 publicações no período de 1991 até 2006 (ROSSEL; GÓMEZ, 2007).

Atualmente, a vida de prateleira de massas congeladas pode chegar até seis meses, porém, freqüentemente é reduzida por falhas na cadeia de frio durante o transporte ou pela flutuação de temperatura durante o armazenamento (ROSSEL; GÓMEZ, 2007). Por este motivo, faz-se necessário o desenvolvimento de formulações resistentes a estas flutuações.

O estudo da transferência de calor durante o congelamento permite dimensionar adequadamente o processo e utilizar, de forma eficiente, os equipamentos industriais e, conseqüentemente, controlar os custos operacionais.

Para isso, é necessário conhecer as propriedades termofísicas do alimento a ser congelado, pois através destas, pode-se estimar o tempo de congelamento, simular a variação de temperatura durante o processo e o período de armazenamento, permitindo controlar a qualidade e a estabilidade de alimentos congelados (COGNÉ et al., 2003; HAMDAMI; MONTEAU; LeBAIL, 2004).

Os modelos matemáticos preditivos das propriedades termofísicas de alimentos a temperaturas inferiores à inicial de congelamento são bastante discutidos. Entretanto, devido à grande variação na composição dos alimentos, origens e processamentos, obter dados experimentais e comparar aos valores de literatura ou ainda ajustar os dados a modelos existentes na literatura, tornam-se necessários. Para produtos de panificação, dados disponíveis na literatura das propriedades termofísicas durante o congelamento é bastante limitada quando comparada a outros alimentos (LIND, 1991; BAIK et al., 2001).

O conhecimento das relações termodinâmicas que ocorrem durante o congelamento de alimentos, em particular aqueles heterogêneos e com conteúdo inicial de água baixo como a massa de pão, foi o objetivo principal deste trabalho.

OBJETIVOS

Os objetivos almejados neste trabalho foram:

Determinar as propriedades termofísicas da massa de pão durante o congelamento e descongelamento, não somente em relação à variação de temperatura, mas também em relação à variação do conteúdo inicial de água. A obtenção dos valores experimentais é de vital importância para processo, transporte e armazenamento adequados, de modo a evitar mudanças estruturais na rede de glúten e, portanto, preservar a qualidade final do produto.

Ajustar os dados experimentais a modelos preditivos disponíveis na literatura para as propriedades em função do conteúdo de água e da temperatura.

Estudar a influência da adição de goma guar e goma xantana (como crioprotetores) no processo de congelamento e no tempo de armazenamento congelado sobre as características reológicas, térmicas e de fermentação da massa de pão congelada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura apresenta tópicos relativos à composição da massa de pão, ao processamento de pão de massa congelada e a suas propriedades termofísicas.

2.1 Composição da Massa de Pão

O pão francês é composto basicamente de farinha de trigo, água, fermento biológico e sal. Entretanto, outros componentes são adicionados em pequena quantidade para melhorar as características da massa durante o processamento e do produto final. Estes componentes são: gordura vegetal, açúcares, emulsificantes, estabilizantes, agentes oxidantes e enzimas.

2.1.1 Farinha de trigo

A composição da farinha de trigo varia de acordo com a variedade do trigo e de seu grau de extração. As proteínas correspondem aproximadamente 12 % da composição da farinha, dividindo-se em solúveis e insolúveis do glúten, estas últimas conferem propriedades de panificação, sendo a glutenina (com pontes dissulfeto inter e intramoleculares) responsável pela característica de coesão e elasticidade e a gliadina (com pontes dissulfeto intramoleculares) pela extensibilidade da massa (Figura 2.1) (PENFIELD; CAMPBELL, 1990).

Figura 2.1 – Proteínas presentes na farinha de trigo e estrutura das gliadinas e gluteninas, responsáveis pela formação do glúten.

A classificação comercial da farinha de trigo é baseada principalmente na composição de proteínas do glúten, ou seja, a quantidade e qualidade definirão a aplicação (Tabela 2.1) (PIZZINATTO, 1997).

Tabela 2.1 – Classificação comercial, características e aplicação dos diferentes tipos de trigo (PIZZINATTO, 1997).

Classificação	Características	Aplicação
duro	cor escura e alto teor protéico	pão francês
	excelentes características de panificação	pão de forma
branco	menor conteúdo protéico que o duro	bolo
	cor mais clara	torta
	não possui características de panificação	
mole	baixo conteúdo protéico	“cracker”
		biscoito
durum	maior teor protéico que o trigo duro	pasta
	baixas características tecnológicas para pães	

O principal carboidrato na farinha de trigo é o amido, que se apresenta em forma de grânulos, sendo o tamanho e formato característicos da sua origem botânica. A Figura 2.2 mostra os principais componentes do amido: amilose, um polímero de cadeia linear com ligações glicosídicas α -1,4 e amilopectina, estrutura altamente ramificada formada por ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6 (STAUFFER, 1998).

Figura 2.2 – Estrutura da amilose e da amilopectina presentes no amido da farinha de trigo.

Nas formulações de pães, as quantidades dos demais ingredientes são calculadas sobre a farinha de trigo, que corresponde à base de 100 %.

As características desejadas na farinha de trigo para produzir massa de pão congelada são alto conteúdo protéico e boa elasticidade a fim de minimizar o enfraquecimento da massa durante o congelamento devido a ações mecânicas dos cristais de gelo sobre a rede de glúten (LAAKSOMEN, 2001; LU; GRANT, 1999).

2.1.2 Água

Possui a função de hidratar a farinha, inchando os grãos de amido, assegurando a união das proteínas que darão origem à rede de glúten na qual se insere o amido. Ao mesmo tempo promove a formação de um meio úmido favorável às atividades fermentativas e enzimáticas (CALVEL, 1987).

A quantidade de água absorvida depende da qualidade da farinha de trigo e é determinada pelo método de absorção, através do farinograma (AACC, 1995). Uma farinha de boa qualidade garante boa absorção de água e retenção da umidade durante o processamento da massa. Melhores resultados de volume específico do pão são obtidos quando o nível de água absorvido é o maior possível antes da massa se tornar pegajosa, porém o volume específico não depende apenas da absorção de água, mas também do tempo de batimento (LAAKSONEN, 2001).

A parte não absorvida pelos componentes da farinha permanece como água livre e nas massas congeladas deve ser reduzida a fim de minimizar a formação de cristais de gelo, obtendo um melhor resultado no produto final. Segundo Inoue e Bushuk¹ (1996, apud Laaksonen, 2001) e Brack e Hanneforth (1995), a adição de água em massas congeladas deve ser reduzida de 1 a 5 % da absorção determinada no farinograma.

2.1.3 Fermento

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é utilizada como fermento em panificação para metabolizar açúcares, sob condições anaeróbias, produzindo gás carbônico (CO₂) necessário para o crescimento da massa e para a obtenção de compostos aromáticos característicos de produto de panificação fermentado. Está

¹INOUE, Y.; BUSHUK, W. Effects of freezing and frozen storage, and thawing on dough and baked goods. In *Freezing Effects on Food Quality*. JEREMIAH, L.E. Marcel Dekker, New York. p. 367, 1996.

disponível no mercado nas formas fresco prensado ou seco. A quantidade adicionada à massa depende do tipo de pão. Para massas salgadas varia entre 1 e 4 % em relação à quantidade de farinha (CASTRO, 2006).

A redução da viabilidade e da atividade do fermento, ocasionada pelo armazenamento em baixas temperaturas, resulta na baixa produção de gás em massas congeladas e perda de qualidade do pão, que pode ser minimizada com o aumento da quantidade de fermento em até 50 %, ou pela seleção de cepas mais resistentes aos ciclos de congelamento e descongelamento, particularmente em longos períodos de armazenamento congelado como 90 dias (NEYRENEUF; VAN DER PLAAT, 1991; CASEY; FOY, 1995; PENFIELD; CAMPBELL, 1990).

2.1.4 Enzima alfa-amilase

A enzima alfa-amilase atua sobre as moléculas de amilose e amilopectina quebrando-as em cadeias menores denominadas dextrinas. A beta-amilase atua somente sobre as extremidades das cadeias de amilose e amilopectina formando moléculas de maltose (Figura 2.3).

A maioria das farinhas contém um nível natural adequado de beta-amilase enquanto que o de alfa-amilase deve ser ajustado, pois ocorre uma perda no processo de extração. Este ajuste assegura o nível adequado necessário de açúcar para a levedura durante a fermentação (WILLIAMS; PULLEN, 1998).

Figura 2.3 – Mecanismo de ação das enzimas alfa e beta amilase nas cadeias de amilose e amilopectina presentes no amido da farinha de trigo.

2.1.5 Gordura vegetal, Sal e Açúcar

Segundo Penfield e Campbell (1990), a adição de gordura vegetal aumenta a extensibilidade da massa, auxilia na retenção dos gases produzidos durante a fermentação, aumenta o volume específico e reduz a taxa de endurecimento dos pães. Em massas congeladas, as saturadas fornecem melhores resultados (De STEFANIS, 1995).

O sal interage na formação da rede de glúten e controla a fermentação devido ao efeito osmótico na célula da levedura, porém a sua função mais importante é a de fornecer sabor.

O açúcar comum (sacarose) é adicionado com a função de substrato para a fermentação e é responsável pela reação de caramelização e juntamente com aminoácidos pela reação de *Maillard*, conferindo cor e sabor característicos no final do assamento (QUAGLIA, 1991).

2.1.6 Agentes oxidantes

As maiores contribuições de oxidantes em panificação estão na substituição do processo de maturação da farinha de trigo, que ocorre normalmente de 1 a 2 meses após a sua produção; no branqueamento da farinha para remoção da coloração amarelada e no fortalecimento da matriz de glúten para resistir o estresse do batimento rápido (STAUFFER, 1990).

O fortalecimento da matriz de glúten é a contribuição de maior interesse no comportamento da massa durante o seu processamento, melhorando as suas propriedades reológicas e a qualidade final do produto. O ácido ascórbico é empregado como agente oxidante que fortalece a rede de glúten através da criação de ligações dissulfídicas, responsável pelo aumento no tamanho do pão nos primeiros minutos de assamento (NAKAMURA; KURATA, 1997). As vantagens e desvantagens do uso do ácido ascórbico em panificação foram enumeradas por Williams e Pullen (1998).

Matuda et al. (2006) estudaram as propriedades reológicas de massas congeladas contendo ácido ascórbico (0 a 300 ppm) ao longo de 13 dias de armazenamento. A resistência à extensão aumentou com a adição de ácido ascórbico, indicando a ação do agente oxidante sobre a rede de glúten, porém ao longo do armazenamento, a resistência diminuiu para todas as formulações estudadas.

2.1.7 Emulsificantes

Os emulsificantes são utilizados em panificação a fim de minimizar o envelhecimento dos pães, melhorar o manuseio e a força da massa, aumentar a tolerância ao tempo de descanso e de fermentação entre outras características. Normalmente faz-se uso de mais de um tipo, pois todas estas características desejáveis não são encontradas em um único emulsificante.

Apresentam propriedades lipolítica e hidrolítica, reduzindo a tensão interfacial e são divididos em duas classes: os que formam complexos com o amido, favorecendo a maciez do miolo e retardando o envelhecimento como, por exemplo, os monoglicerídeos e os que atuam na interação das proteínas, fortalecedores de massa, que aumentam a habilidade do glúten de formar um filme que retém a produção de gás pela levedura como, por exemplo, ésteres de ácido diacetil tartárico de mono e diglicerídios (DATEM), esteroil-2-lactil lactato de sódio (SSL), esteroil-2-lactil lactato de cálcio (CSL) e o polisorbato (PS), que são empregados em massas congeladas (STAMPFLI; NERSTEN, 1995).

Matuda et al. (2005) verificaram a influência dos emulsificantes CSL, polisorbato 80 (PS80) e gordura vegetal sobre as propriedades reológicas da massa de pão congelada ao longo do tempo de armazenamento. A resistência à extensão das massas foi influenciada pelo uso dos emulsificantes e pelo tempo de armazenamento. Em outro trabalho, os mesmos autores (MATUDA et al., 2004) realizaram estudo para otimizar o uso de emulsificantes em massas congeladas para pães ao longo do armazenamento através de um projeto de mistura. A formulação ótima foi uma mistura binária de PS80 e DATEM.

Brandt (1996) relata os fatores considerados importantes para a seleção de emulsificantes e no Brasil o seu uso é regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 1999a).

2.1.8 Hidrocolóides (Gomas)

Os hidrocolóides são um importante grupo de polissacarídeos não estruturados, em geral ramificados, de alto peso molecular, encontrados na forma natural em diversas plantas (sementes, parede celular, ou produtos excretados) e algas ou como produto de fermentação bacteriana (RUPÉREZ; BRAVO, 2001).

Sua utilização na elaboração de pães está relacionada ao controle do envelhecimento, à modificação da textura, ao aumento da retenção de umidade e ao

controle da mobilidade da água. São capazes de modificar a gelatinização do amido e serem utilizados como fonte de fibra dietética, substitutos de gorduras e de glúten (GUARDA et al., 2004; ROSELL; ROJAS; BENEDITO de BARBER, 2001).

A alta capacidade de retenção de água dos hidrocolóides confere estabilidade aos produtos que são submetidos a sucessivos ciclos de congelamento-descongelamento (LEE et al., 2002). Sua adição em massas congeladas reduz a quantidade de água congelável, o que ocorre devido a sua ligação à água livre, reduzindo assim a formação de cristais de gelo e conseqüentemente os danos causados na rede de glúten (SHARADANANT; KHAN, 2003a).

Geralmente, nos estudos de aplicação de hidrocolóides em panificação, as interações entre diferentes tipos não são investigadas apesar do uso combinado de gomas apresentar efeitos sinérgicos, potencializando a viscosidade e a capacidade geleificante como, por exemplo, a mistura de gomas xantana e guar (RUPÉREZ; BRAVO, 2001).

Rosell, Rojas e Benedito de Barber (2001) estudaram a influência de alginato de sódio, κ -carragena, goma xantana e hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) nas propriedades panificáveis da farinha de trigo e na qualidade final dos pães. A adição de 0,5 % destes hidrocolóides aumentou o volume específico bem como a retenção de umidade e atividade de água, com exceção do alginato. Foi verificado um aumento de 1,5 a 4,5 % na absorção da farinha de trigo com a adição das gomas.

Sharadanant e Khan (2003a, b) realizaram estudos sobre os efeitos do uso das gomas carboximetil celulose (CMC), arábica, κ -carragena e alfarroba ("*locust bean*") em três níveis (1, 2 e 3 %) em massas de pães congeladas e armazenadas por 16 semanas. As massas com goma alfarroba apresentaram maior resistência à extensão, melhor retenção de gás e desempenho para panificação, sendo a mais indicada pelos autores para obtenção de massa de pão com qualidade, enquanto que a κ -carragena apresentou os piores resultados.

Dodić et al. (2007) verificaram os efeitos dos hidrocolóides goma xantana (0,02 %, 0,06 % e 0,1 %), goma κ -carragena (0,2 %, 0,6 % e 1,0 %) e CMC (0,2 %, 0,6 % e 1,0 %) e do tempo de armazenamento congelado até 30 dias sobre a atividade do fermento e o tempo de crescimento da massa de pão. Similarmente à massa sem adição de hidrocolóides, todas as formulações apresentaram, ao longo do tempo de armazenamento, redução da atividade do fermento. Entretanto, o

volume específico dos pães foi maior com adição dos hidrocolóides em todos os intervalos de tempo estudados. Os autores concluíram que a concentração de goma xantana necessária foi 10 vezes menor que das outras gomas para obtenção dos mesmos resultados.

Lee et al. (2002) reportaram que a goma guar e a goma xantana são bons estabilizantes em géis de amido de batata doce depois de repetidos ciclos de congelamento e descongelamento. Quando a goma xantana é utilizada em excesso (0,6 %) pode causar efeitos adversos na estabilidade e na geleificação enquanto que a goma guar mostrou-se não apenas um excelente estabilizante após ciclos de congelamento e descongelamento, mas também aumentou na viscosidade do gel.

A aplicação de hidrocolóides e emulsificantes aumentou o volume e melhorou a textura dos pães obtidos de massas frescas e congeladas, porém não foi suficiente para evitar o efeito do armazenamento nos parâmetros reológicos, nos danos na estrutura e na redução do tempo de fermentação (RIBOTTA et al., 2004; RIBOTTA; LEÓN; AÑON, 2001; SHARADANANT; KHAN, 2003a).

O uso de hidrocolóides está regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 1999b) como aditivo utilizado segundo as boas práticas de fabricação, ou seja, podem ser utilizados sem limitação de uso. Os principais hidrocolóides utilizados em alimentos congelados estão descritos na Tabela 2.2 (RUPÉREZ; BRAVO, 2001; DANISCO, sd.; SELOMULYO; ZHOU, 2007).

Tabela 2.2 – Propriedades de hidrocolóides empregados em alimentos congelados e de panificação (RUPÉREZ; BRAVO, 2001; SELOMULYO; ZHOU, 2007; DANISCO, sd.).

Goma	Origem	Propriedades	Dosagens utilizadas
Guar	Vegetal	Solúvel em água fria Alta viscosidade Reduz sinerese Melhora textura Aumenta o volume específico do pão Aumenta a porcentagem de células de gás no pão Apresenta sinergia com goma xantana	0,5 - 1,5 %
Alfarroba	Vegetal	Solúvel em água quente Apresenta sinergia com goma xantana Estabilidade ao congelamento-descongelamento Reduz sinerese Produce resistência ao corte Reduz o tempo de fermentação Aumenta o volume específico do pão	1,0 - 3,0 %
Carragena	Algas	Solúvel em água quente Geleifica com Ca (ι -) ou K (κ -) Aumenta o conteúdo de água no pão Reduz o conteúdo de água congelável Aumenta a resistência à extensão da massa Aumenta o tempo de fermentação Aumenta o volume específico do pão	0,5 - 3,0 %
Xantana	Microbiana	Solúvel em água fria Alta viscosidade Resistente 0-100°C Aplicação rápida após pré mistura Estável ao congelamento-descongelamento Controla sinerese Aumenta o volume específico de pães em baixas concentrações Apresenta sinergia com goma guar e alfarroba	0,04 - 0,65 %

A goma xantana é um polissacarídeo, produto extracelular secretado pela bactéria *Xanthomonas campestris*, o qual resulta em soluções de alta viscosidade praticamente estável numa ampla faixa de pH e temperatura (PASQUET, 1999) e é também resistente à degradação enzimática (SELOMULYO; ZHOU, 2007). O uso da goma xantana em massas de pães resulta no seu fortalecimento devido a uma forte interação com as proteínas presentes na farinha de trigo, portanto, seu uso é adequado em processos de longa fermentação. Esta goma também aumenta a absorção de água, melhora a habilidade da massa em reter gás e, conseqüentemente, aumenta o volume específico do pão e a atividade de água do miolo (COLLAR et al., 1999; ROSELL; ROJAS; BENEDITO DE BARBER, 2001).

A goma guar é um polissacarídeo produzido do endosperma de sementes de *Cyamopsis tetragonolobus*, altamente viscoso em baixas concentrações e útil na aplicação como espessante, estabilizante e ligante de água. É usado para melhorar a mistura e tolerância da massa de pão, aumentar a vida de prateleira pela retenção da água e pela prevenção de sinerese em alimentos congelados (RUPÉREZ; BRAVO, 2001; MANDALA, 2005).

2.2 Processamento do Pão de Massa Congelada

No processo convencional, a massa de pão pode ser obtida por diferentes métodos de mistura: o método direto, no qual os ingredientes são misturados em uma única etapa e a ordem de incorporação de cada ingrediente depende do equipamento e do produto e o método esponja, no qual a mistura dos ingredientes se dá em duas etapas, na primeira é feita uma mistura do fermento, certa quantidade de farinha e água, após o descanso por algumas horas, o restante dos ingredientes é incorporado a esta mistura (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003).

O processamento do pão de massa congelada pelo método direto é similar ao convencional até a etapa que antecede o congelamento. A Figura 2.4 compara diferentes processos de panificação e conservação: no método direto, toda a produção se dá na padaria ou fábrica; nos demais, apenas as etapas em destaque são realizadas no ponto de venda e as demais na fábrica (adaptado de Guinet, s.d.).

Figura 2.4 – Diagrama comparativo de diferentes processos de panificação e conservação de pão francês (adaptado de GUINET, s.d.).

2.2.1 Mistura

A mistura consiste em homogeneizar os ingredientes, dispersar, solubilizar e hidratar uniformemente os componentes da massa. O trabalho mecânico contribui para o desenvolvimento da estrutura do glúten e incorpora bolhas de ar. Assim, uma mistura heterogênea e espessa de água e farinha é convertida em uma massa viscoelástica homogênea de aspecto seco (MARSH, 1998). No caso do processo direto são utilizadas duas velocidades de mistura: a primeira para homogeneização dos ingredientes e absorção da água e a segunda para o trabalho mecânico da massa.

Durante a mistura, a formação do glúten acontece em diferentes estágios: no primeiro, as moléculas de proteína são hidratadas e as suas fibrilas aderem umas às outras formando uma rede desorganizada de fios espessos. A ação mecânica torna os fios mais finos e os orienta na direção em que são submetidos à força, permitindo a interação entre eles. No último estágio aparece o pico de consistência, no qual as fibrilas de proteína têm seu diâmetro reduzido significativamente e interagem mais bidimensionalmente do que em um único eixo. Neste estágio, mais conhecido como ponto de véu, a massa pode ser estendida em forma de filme contínuo. Se a mistura continuar após o pico de resistência, a massa torna-se mole, menos resistente à ação mecânica e perde a habilidade de reter gás durante a fermentação (STAUFER, 1998).

A temperatura da massa para congelamento no final do batimento deve ser inferior (20 °C) à da massa produzida de modo convencional (27 °C a 30 °C), a fim de inibir a produção de gás pela levedura. Para isso, é necessário o uso de água gelada ou de masseira provida de camisa de resfriamento. A massa para congelamento apresenta maior rigidez devido à redução de água adicionada e menor temperatura no final da mistura (SALAS-MELLADO, 2003).

A temperatura final da massa após a etapa de mistura é determinada considerando o calor de fricção, gerado pelo motor da masseira, o calor específico de cada ingrediente e o de hidratação liberado quando uma substância sólida absorve água (Equação 2.1). A temperatura da água deve ser controlada e, quando a temperatura da farinha for elevada, deve-se utilizar gelo, o que envolverá também o calor de fusão para ajustar a temperatura final da massa (QUEIROZ, 2001).

$$T_{\text{água}} = 2 \times T_{\text{massa}} - T_{\text{FT}} - F_f \quad (2.1)$$

Em que $T_{\text{água}}$ é a temperatura que a água deve ser adicionada ($^{\circ}\text{C}$), T_{massa} a temperatura da massa desejada ao final do batimento ($^{\circ}\text{C}$), T_{FT} a temperatura da farinha de trigo ($^{\circ}\text{C}$) e F_f é a elevação da temperatura devido ao calor de fricção ($^{\circ}\text{C}$) da masseira.

2.2.2 Descanso, Divisão e Modelagem

O descanso é uma etapa essencial para produção de pães pelo método convencional, pois durante a mistura, a rede protéica da massa sofre uma tensão severa. Neste período, 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.

A fermentação antes do congelamento deve ser evitada, pois ao contrário de células de levedura pura que são consideradas crio-resistentes, as ativadas, presentes na massa de pão, podem se autolisar devido à alta concentração de produtos metabólicos formados durante a fermentação, que se concentram no meio não congelado durante o processo de congelamento (NEYRENEUF; VAN DER PLAAT, 1991; SHARADANANT; KHAN, 2003a; BAIER-SCHENK; HANDSCHIN; CONDE-PETIT, 2005). Por este motivo, a etapa de descanso é omitida ou reduzida no processo de massas congeladas (CALVEL, 1987).

Após a mistura ou descanso, a massa é dividida em pedaços com peso definido e modelada para se obter o formato desejado. A divisão e a modelagem modificam a estrutura de alvéolos de gás e contribuem para o bom desenvolvimento da rede de glúten. A modelagem excessiva deve ser evitada por gerar calor e promover a fermentação antes do congelamento (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003).

2.2.3 Congelamento

O enfraquecimento da estrutura da massa de pão durante o congelamento pode ser explicado pelos danos causados na rede de glúten pela ação mecânica de cristais de gelo formados durante o congelamento (BERGLUND; SHELTON; FREEMAN, 1991; RIBOTTA et al., 2004) ou pela ruptura de ligações dissulfídicas

provocadas pelos compostos redutores provenientes das células de levedura (INOUE; BUSHUK, 1991; KENNY et al., 1999). Entretanto, Autio e Sinda (1992) verificaram que a presença de células de leveduras mortas na massa não afetou as propriedades reológicas, indicando que mudanças estruturais na massa congelada e descongelada estão relacionadas apenas a ação mecânica dos cristais de gelo, efeito que pode ser minimizado, por exemplo, com a adição de agente oxidante.

As taxas de congelamento e descongelamento afetam a viabilidade do fermento e ao contrário da maioria dos alimentos, o congelamento rápido não é recomendado para massas de pães devido à presença das leveduras. Durante o congelamento lento, a água intracelular das leveduras migra para fora e forma gelo que permanece no exterior, pois a membrana da célula apresenta uma barreira efetiva a ele. Por outro lado, no congelamento rápido, ocorre formação de pequenos cristais de gelo no interior da célula que durante o descongelamento se recristalizam formando grandes cristais que podem ser letais (CASEY; FOY, 1995; LORENZ; KULP, 1995). Casey e Foy (1995) reportaram taxas de congelamento ótimas entre -7 e -4 °C.min⁻¹, enquanto Giannou, Kessoglou e Tzia (2003), afirmam que taxas inferiores a -2 °C.min⁻¹ deve ser empregada para obtenção de maior sobrevivência de leveduras e qualidade do produto final.

Havet, Mankai e LeBail (2000) estudaram a influência do congelamento sobre a massa de pão francês em relação à atividade do fermento, a reologia da massa e a qualidade do pão utilizando diferentes métodos comparativos. Os autores indicaram que a formação de cristais de gelo causa o enfraquecimento da rede de glúten e conseqüentemente o declínio na qualidade do pão devido à perda da elasticidade da massa e da atividade do fermento, com o aumento da taxa de congelamento.

2.2.4 Embalagem

Os materiais geralmente utilizados para produtos congelados são plásticos (filmes, membranas etc.) e alumínio. A embalagem deve fornecer uma barreira efetiva e funcional contra contaminação, perda ou ganho de umidade pelo produto e apresentar resistência ao impacto e compressão (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003).

2.2.5 Armazenamento congelado

A qualidade dos pães produzidos de massa congelada decresce ao longo do armazenamento congelado. Longos períodos de armazenamento resultam em pães de baixo volume específico devido à perda de resistência à extensão da massa e o aumento do tempo de fermentação (INOUE; BUSHUK, 1991; KENNY et al., 1999; RIBOTTA; LEÓN; AÑÓN, 2001; BHATTACHARYA; LANGSTAFF; BERZONSKY, 2003; SHARADANANT; KHAN, 2003b; RIBOTTA et al., 2004).

Lu e Grant (1999) avaliaram os efeitos do armazenamento em temperaturas de congelamento, na textura de massas congeladas e observaram que a resistência à extensão máxima após o descongelamento diminuiu com o tempo de armazenamento. Entretanto, trigos com glúten forte apresentaram melhores resultados no produto final.

Kenny et al. (1999) estudaram medidas reológicas em massas frescas e congeladas contendo ácido ascórbico, SSL e DATEM. A resistência à extensão foi maior em massas com aditivos, tanto frescas quanto congeladas, e todas as massas apresentaram decréscimo na resistência ao longo do tempo de armazenamento e queda na qualidade do produto. Assim, os aditivos utilizados apresentaram efeitos positivos no crescimento, no volume e na firmeza.

Matuda (2004) estudou a influência do DATEM, CSL e PS80 e do ácido ascórbico, nos parâmetros de textura de massas congeladas ao longo do armazenamento que variou de 13 a 22 dias. Verificou-se que a resistência à extensão foi influenciada pelos aditivos e que o volume específico dos pães decresceu ao longo do tempo de armazenamento.

Sharadanant e Khan (2003a) verificaram que o uso de gomas melhorou a qualidade das massas através de sua ligação à água e redução da cristalização e recristalização. O evento foi observado e quantificado pelas endotermas correspondentes à água congelável obtidas para as massas através de calorimetria exploratória diferencial, ou seja, a entalpia de fusão aumentou com o tempo de armazenamento.

2.2.6 Descongelamento e Fermentação

A partir do armazenamento, o processo é realizado no ponto de venda. O descongelamento é necessário para um melhor desempenho da massa devido à reidratação do sistema, principalmente da matriz de glúten e do fermento.

As condições de tempo-temperatura devem ser definidas de forma a não haver condensação na superfície e proporcionar temperatura homogênea no assamento do pão, ou seja, evitar superfície assada e miolo cru.

O tempo de fermentação de massas congeladas é maior que o das frescas, devido à perda na capacidade de retenção de gás, a menor atividade do fermento e a menor temperatura na massa logo após o descongelamento (NEYRENEUF; VAN DER PLAAT, 1991; PENFIELD; CAMPBELL, 1990; CASEY; FOY, 1995).

2.2.7 Forneamento

O desenvolvimento do pão resulta da aceleração da produção de gás carbônico e da expansão das bolhas de gás presentes na massa. Entretanto, quando a temperatura interna atinge de 50 a 60°C as leveduras são destruídas e cessa a produção de gás carbônico. A gelatinização do amido e a coagulação do glúten marcam o fim da plasticidade da massa e o pão atinge o volume final. Finalmente ocorre a formação da crosta devido ao ressecamento da superfície e pela formação da cor devido a caramelização dos açúcares e a reação de *Maillard* (CALVEL, 1987).

A gelatinização é uma combinação do evento de fusão da porção cristalina e da transição vítrea da porção amorfa do grânulo de amido. O grânulo de amido não é solúvel em água fria, porém, quando aquecido em meio aquoso, absorve água, intumescce e as pontes de hidrogênio são rompidas, permitindo a incorporação de água pelo amido. Esta incorporação aumenta a separação entre as cadeias e a aleatoriedade e diminui o número e o tamanho das regiões cristalinas. Quando a temperatura de fusão dos cristais de amido é excedida, o estado do sistema é próximo ao de um sólido, ponto conhecido como temperatura de gelatinização. Em pães, a gelatinização marca a transformação entre estrutura viscoelástica e esponja sólida, variando de 60 a 90 °C (PATERAS, 1998).

Autio e Sinda (1992) mostraram que o congelamento e o descongelamento provocam atraso na gelatinização do amido, aumentando a sua temperatura, fato atribuído à difusão de água ou ao aumento da cristalinidade no grânulo de amido.

2.3 Propriedades termofísicas

As propriedades termofísicas dos alimentos, utilizadas para calcular o tempo de congelamento e para dimensionar processos, dependem da composição química e da temperatura do alimento. Por essa razão, essas propriedades devem ser conhecidas em situações diversas e modelos matemáticos devem ser usados para correlacioná-las ou, eventualmente, predizê-las (BECKER; FRICKE, 1999; PHAM, 1996). As principais propriedades de interesse nos processos de congelamento e descongelamento são: calor específico (pressão constante), entalpia relativa, entalpia de fusão, condutividade térmica e difusividade térmica aparentes, as três primeiras propriedades são de estado e as outras de transporte (LIND, 1991).

Métodos de determinação de propriedades termofísicas são amplamente descritos na literatura (NUNES et al., 2002; RAHMAN, 1995; OHLSSON, 1983). Lind (1991), particularmente revisou métodos de determinação e predição de propriedades termofísicas de massas de pão durante o congelamento e o descongelamento.

Devido à condutividade térmica e ao calor específico do ar serem baixos em relação aos da água e para compostos orgânicos, os valores são intermediários, é possível prever as propriedades termofísicas em função da variação do conteúdo de água e de ar nos alimentos (DECAGON, 1999). Em alimentos com elevada quantidade de água, as propriedades são dependentes da temperatura, principalmente na região onde ocorre mudança de fase da água e são bastante influenciadas pela quantidade de água congelada.

2.3.1 Temperatura inicial de congelamento

O conteúdo de água de um alimento é dado pela determinação da água total, o que não indica a forma como ela está distribuída. A água pode ser classificada como água livre, fracamente ligada ao substrato, atuando como solvente, permitindo reações químicas e sendo eliminada facilmente e água combinada, fortemente ligada ao substrato, difícil de ser eliminada e que não congela, conhecida também como água não congelável. A atividade de água é definida como a quantidade de água livre presente no alimento e é dada pela Equação 2.2 (BOBBIO; BOBBIO, 1991):

$$a_w = \text{água livre} = \frac{P}{P_o} = \frac{\text{quantidade de matéria}_{\text{solvente}}}{\text{quantidade de matéria}_{\text{solvente}} + \text{quantidade de matéria}_{\text{sólido}}} \quad (2.2)$$

$$a_w = \frac{URE}{100}$$

Em que a_w é a atividade de água, P a pressão de vapor da água em equilíbrio com o alimento, P_o pressão de vapor da água pura à mesma temperatura e URE a umidade relativa de equilíbrio (%).

Generalizando, alimentos são constituídos de água, sólidos solúveis e insolúveis. Durante o congelamento, os sólidos permanecem dissolvidos na água líquida restante e a solução remanescente torna-se cada vez mais concentrada. A equação de depressão do ponto de congelamento ao longo da curva de equilíbrio sólido-líquido (Equação 2.3) (BARTLETT², 1944 apud CHEN, 1985a) é válida para esta condição:

$$\frac{d(\ln a_w)}{dT} = \frac{M_{\text{água}} \times L}{R \times T^2} \quad (2.3)$$

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

Assumindo a lei de *Raoult*, válida quando uma solução diluída pode ser considerada como solução ideal, a atividade de água é dada pela Equação 2.4:

$$a_w = \frac{x_{\text{água}}/M_{\text{água}}}{x_{\text{água}}/M_{\text{água}} + x_{\text{sólido solúveis}}/M_{\text{sólidos solúveis}}} = \frac{x_{\text{água}}}{x_{\text{água}} + E x_{\text{sólidos solúveis}}} \quad (2.4)$$

$$E = \frac{M_{\text{água}}}{M_{\text{sólidos solúveis}}}$$

Em que x é fração mássica do componente.

² BARTLETT, L.H. A thermodynamic examination of the latent heat of food, *Refrig. Eng.* v. 4, p. 377, 1944.

Para um alimento contendo uma dada quantidade de água ligada, Schwartzberg (1976) modificou a Equação 2.4:

$$a'_w = \frac{X_{\text{água}} - X_{\text{água ligada}}}{X_{\text{água}} - X_{\text{água ligada}} + E X_{\text{sólidos solúveis}}} \quad (2.5)$$

Em que a'_w é a atividade de água desconsiderando a fração de água ligada. Substituindo a Equação 2.5 na Equação 2.3 determina-se a taxa de formação de gelo (BOONSUPTHIP; HELDMAN, 2007).

A temperatura inicial de congelamento pode ser determinada experimentalmente a partir da história de temperatura medida no centro geométrico do alimento durante o congelamento, através da determinação do patamar de mudança de fase (LEIVA; HALLSTRÖM, 2003) ou a partir da Equação 2.3.

A predição do tempo total de congelamento, considerando o tempo necessário para atingir uma dada temperatura no ponto de resfriamento mais lento do alimento de diferentes geometrias, está amplamente descrita na literatura (CLELAND; EARLE, 1979; PHAM, 1984; PHAM, 1985; PHAM, 1986; PHAM, 1996) e está estritamente relacionada às propriedades termofísicas.

O tempo total de congelamento pode ser dividido em três etapas: pré-resfriamento – início do processo até atingir a temperatura inicial de congelamento; tempo de congelamento – mudança de fase da água em gelo e tempo de sub-resfriamento – após o congelamento até atingir a temperatura final, normalmente no centro do alimento a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (LEIVA; HALLSTRÖM, 2003).

2.3.2 Densidade

A densidade real (ρ) é a relação entre massa e volume de um material (Equação 2.6), e a densidade aparente (ρ_{app}) é a densidade do material incluindo todos os poros presentes no mesmo (RAHMAN, 1995; BOUKOUVALAS et al., 2006). Para massa de pão não fermentada, a densidade real é igual à densidade aparente, pois não contém ar no seu interior.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.6)$$

Em que ρ é a densidade do material (kg.m^{-3}), m a massa (kg) e V o seu volume (m^3).

2.3.2.1 Métodos para determinação da densidade

A densidade de um material de geometria regular pode ser determinada pela razão entre sua massa medida e o seu volume calculado através das suas dimensões. Esse método não é indicado para materiais moles, pós, líquidos e de formatos irregulares, como a massa de pão, que necessitam do auxílio de um picnômetro para determinação do volume.

Outra forma de determinar a densidade é pela força do empuxo, que consiste em medir o peso da amostra no ar e em um líquido. Os pesos das amostras são determinados conforme a Figura 2.5 utilizando balança de prato superior ou balança analítica. Os erros mais comuns deste método são a migração do material líquido para o sólido e vice-versa e a flotação parcial da amostra. A densidade, neste caso aparente, pode então ser determinada pela Equação 2.7 (RAHMAN, 1995):

$$\rho_{\text{app}} = \rho_{\text{líquido}} \frac{W}{G} \quad (2.7)$$

Em que ρ_{app} é a densidade aparente (kg.m^{-3}), W é o peso da amostra no ar (kg.m.s^{-2}) e G o peso da amostra na força de empuxo (kg.m.s^{-2}).

Figura 2.5 – **A:** Balança de prato superior para determinação da força de empuxo em amostras menos densas que o líquido e **B:** Balança analítica para determinação da força de empuxo de amostras mais densas que o líquido (RAHMAN, 1995).

Este método não é adequado para determinar a densidade aparente da massa de pão, pois a sua estrutura viscoelástica dificulta a fixação nos suportes para pesagem.

O volume de sólidos irregulares também pode ser determinado por deslocamento de líquidos ou de sólidos. O volume do material é a diferença entre o volume inicial do líquido ou sólido num cilindro graduado e o volume final com o material imerso (BOUKOUVALAS et al., 2006). O volume de pães geralmente é determinado pelo deslocamento de sementes de painço e o da massa de pão pode ser determinado pelo deslocamento de um líquido.

Boukouvalas et al. (2006) apresentam uma revisão sobre estudos de determinação de densidade e porosidade de alimentos, porém como cita Rahman (1995) existem poucos dados na literatura sobre densidade de alimentos congelados.

2.3.2.2 Modelo preditivo para densidade de alimentos

Para prever modelos teóricos de densidade, os alimentos são considerados sistemas multifásicos, no qual há conservação de massa e volume. Além disso, a sua densidade depende da composição e temperatura. Choi e Okos (1986) apresentaram correlações empíricas para densidade dos principais componentes dos alimentos entre -40 e 150 °C, conforme Equação 2.8.

$$\rho = \frac{1}{\sum x_i / \rho_i}, \quad i = \text{componente} \quad (2.8)$$

Onde:

$$\rho_{\text{gordura}} = 9,2559 \times 10^2 - 4,1757 \times 10^{-1} \times T \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$$\rho_{\text{carboidrato}} = 1,5991 \times 10^3 - 3,1046 \times 10^{-1} \times T \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$$\rho_{\text{proteína}} = 1,3299 \times 10^3 - 5,1840 \times 10^{-1} \times T \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$$\rho_{\text{água}} = 9,9718 \times 10^2 + 3,1439 \times 10^{-3} \times T - 3,7574 \times 10^{-3} \times T^2 \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$$\rho_{\text{gelo}} = 9,1689 \times 10^2 - 1,3071 \times 10^{-1} \times T \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Succar (1985) reportou o comportamento da densidade de alimentos congelados e observou que houve um decréscimo significativo no seu valor imediatamente abaixo da temperatura de congelamento, região que a dependência da temperatura é matematicamente similar a da condutividade térmica.

Como a densidade da água ($998,2 \text{ kg.m}^{-3}$ a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) é maior que a densidade do gelo ($993,5 \text{ kg.m}^{-3}$ a $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$), durante o congelamento a densidade do produto diminui devido à formação de gelo (RAHMAN, 1995).

2.3.3 Condutividade térmica aparente

A condutividade térmica (k) é uma propriedade do material que descreve a habilidade do mesmo de conduzir calor. Equivale a quantidade de calor transmitida através de uma dada espessura, na direção normal à superfície, devido a um gradiente de temperatura $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)$, conforme a Equação 2.9 (RAHMAN, 1995).

$$q = -k \times A \times \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.9)$$

Em que q é a taxa de calor (W), k a condutividade térmica ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), A a área transversal ao fluxo (m^2) e $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)$ é o gradiente de temperatura por unidade de espessura (K.m^{-1}).

2.3.3.1 Métodos para determinação da condutividade térmica

As numerosas técnicas para determinar a condutividade térmica de um material são divididas em três grupos: estado estacionário, semi-estacionário e transiente.

O método em estado estacionário tem como principal vantagem o uso de expressão matemática muito simples, a primeira lei de Fourier, porém este método requer longo tempo de equilíbrio para a taxa de calor constante desejada e sua aplicação é complicada para algumas geometrias, particularmente para cilindros concêntricos ou esferas concêntricas. A eliminação de alguns efeitos como vaporização ou o controle das condições de contorno é bastante difícil. Este método não é indicado para alimentos com alto teor de água principalmente em temperaturas acima da inicial de congelamento. O método padrão utilizado para muitos alimentos não congelados é o “*guarded hot-plate*” (COGNÉ et al., 2003; OHLSSON, 1983).

As técnicas de medição de condutividade térmica de Fitch³ em estado semi-estacionário são baseadas na Equação 2.10. É um dos métodos mais comuns para medição de condutores pobres e consiste numa fonte de calor na forma de um vaso com líquido à temperatura constante e outro recipiente na forma de conector de cobre isolado por todos os lados com exceção de um. A amostra fica disposta como um sanduíche entre as duas partes como mostra a Figura 2.6 (RAHMAN, 1995).

Figura 2.6 – Equipamento do método de Fitch para medição da condutividade térmica (i-isolante, s-amostra, l-líquido, c-cobre) (Rahman, 1995).

$$\frac{A \times k \times (T - T_{\text{Fonte}})}{e} = m_{\text{cobre}} \times cp_{\text{cobre}} \times \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.10)$$

Em que e é a espessura da amostra (m), cp o calor específico ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e t o tempo (s).

Que com a condição de contorno inicial: $t = 0$ e $T = T_0$:

$$\ln\left(\frac{T_0 - T_{\text{Fonte}}}{T - T_{\text{Fonte}}}\right) = \frac{A \times k \times t}{e \times m_{\text{cobre}} \times cp_{\text{cobre}}} \quad (2.11)$$

E a condutividade térmica pode ser então calculada pela inclinação da curva

$\ln\left(\frac{T_0 - T_{\text{Fonte}}}{T - T_{\text{Fonte}}}\right)$ em função do tempo.

A literatura descreve vários métodos em estado transiente para a determinação da condutividade térmica, como o método da sonda de aquecimento

³ FITCH, A.L. A new thermal conductivity apparatus, Am. Phys. Teacher, v.3, p.135, 1935.

linear, que possibilita rápidas determinações e, por isso, é um importante método para aplicação em alimentos com alto teor de água (OHLSSON, 1983).

No método da sonda de aquecimento linear, a energia elétrica é fornecida a uma fonte de calor inserida na amostra. A propriedade térmica do material é determinada pela mudança de temperatura ao longo do tempo. O método possui a vantagem de ser relativamente independente da geometria e o tempo da medida ser curto, porém a localização da sonda deve ser criteriosa. O método é baseado na condução de calor em estado transiente num meio infinito e é expressa pela Equação 2.12, equação de Fourier em coordenadas cilíndricas, com fluxo de calor unidimensional e propriedades constantes (SWEAT; HAUGH, 1974; OHLSSON, 1983; PARK; MURR; SALVADEGO, 1997). O equacionamento é descrito por Hooper e Lepper (1950):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right) \quad (2.12)$$

Em que r é a dimensão característica (m) e α a difusividade térmica do material ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Sujeita a seguinte condição inicial: em $t = 0$, $T = T_0$ (2.12a)

E as seguintes condições de contorno: em $r = 0$, $\left. \frac{r \partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = -\frac{Q}{2 \times \pi \times k}$ (2.12b)

em $r = r$, $\left. -k \frac{r \partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = 0$ (2.12c)

A Equação 2.12a é a condição inicial temporal de temperatura (K) uniforme. A Equação 2.12b é a condição de contorno que representa o calor constante fornecido pela fonte (Q em W.m^{-1}), cujo fio aquecedor é considerado desprezível, e a Equação 2.12c representa a ausência de troca de calor com o ambiente.

A solução para a Equação 2.12 foi dada por Carslaw e Jaeger (1959):

$$T = \frac{Q}{4 \times \pi \times k} \int_{\beta^2}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \quad (2.13)$$

Onde:

$$u = \frac{d^2}{4 \times \alpha \times (t - t_0)} \quad (2.14)$$

O parâmetro β matematicamente relaciona a duração do teste (t) e a distância (d) entre o sensor de temperatura e a fonte de calor na seguinte expressão:

$$\beta = \frac{d}{2\sqrt{\alpha \times t}} \quad (2.15)$$

A solução analítica para a Equação 2.13 é a seguinte:

$$T = \frac{Q}{4 \times \pi \times k} E_1[\beta^2] \quad (2.16)$$

A função integral exponencial $E_1[\beta^2]$ é uma série infinita e pode ser expandida (ABRAMOWITZ; STEGUN, 1964):

$$T = \frac{Q}{4 \times \pi \times k} \left[-\frac{Ce}{2} - \ln(\beta) + \frac{\beta^2}{2(1!)} - \frac{\beta^4}{4(2!)} + \dots \right] \quad (2.17)$$

Onde: Ce é a constante de Euler (0,5772156649...).

Esta é a equação completa do método da sonda de aquecimento linear e pode ser simplificada se o experimento for projetado de modo que o parâmetro β seja desprezível. Assim, se o tempo de duração do teste (t) e a distância entre o fio aquecedor e o sensor de temperatura (d) forem dimensionados de modo a resultar em um valor de β pequeno, β^2 e os termos de ordem maior poderão ser desconsiderados na Equação 2.17, resultando em:

$$T = \frac{Q}{4 \times \pi \times k} \left[-\frac{Ce}{2} - \ln(\beta) \right] \quad (2.18)$$

A Equação 2.18 é a equação truncada do método da sonda de aquecimento linear que tem como principal característica o aumento da temperatura linear com o

logaritmo natural do parâmetro β . Contudo, faz-se necessário o conhecimento do valor da difusividade térmica do material, nem sempre disponível, assim, se a Equação 2.18 for aplicada dentro de um intervalo de tempo ($t - t_0$):

$$T - T_0 = \frac{Q}{4 \times \pi \times k} \left[\ln \frac{t}{t_0} \right] \quad (2.19)$$

A condutividade térmica pode ser determinada pela inclinação da curva de temperatura pelo logaritmo natural do tempo (Equação 2.20).

$$k = \frac{Q}{4 \times \pi} \left(\frac{\ln(t/t_0)}{T - T_0} \right) \quad (2.20)$$

Monteau (2008) determinou a condutividade térmica de pães através de métodos inversos, que consistiu em estimar as condições iniciais, de contorno e a geometria do sistema a partir de parâmetros conhecidos como o perfil de temperatura e umidade relativa. Os métodos contam com modelos que são utilizados para computar variáveis de saída (problema direto) de acordo com os valores inicialmente fornecidos. Comparando as variáveis calculadas com as obtidas experimentalmente, atua-se no parâmetro dado até que a diferença entre elas seja mínima. Assim, a função representando a diferença entre os valores medidos e os calculados é determinada e será mínima através do algoritmo de minimização (problema inverso).

Nahor et al. (2003) realizaram um estudo através de planejamento experimental para verificar a influência da posição do termopar em relação ao fio aquecedor, da magnitude do calor gerado pela fonte e da duração do ensaio na determinação da condutividade térmica de alimentos. Concluíram que a posição é o fator mais importante e que diferente das sondas convencionais, onde o sensor de temperatura é localizado na própria sonda, a posição ótima foi encontrada fora dela.

Van der Held e Van Drunen⁴ (1949 apud RAHMAN, 1995) introduziram um fator de correção (FC) que é o tempo para corrigir o efeito do diâmetro da sonda e de uma possível resistência à transferência de calor entre a sonda e a amostra. Murakami et al. (1996a) descrevem parâmetros de processo da sonda de aquecimento linear, como o fator de correção do tempo e o fator de calibração.

⁴ VAN DER HELD, E. F. M.; VAN DRUNEN, F. G. A method of measuring the thermal conductivity of liquids, *Physica XV*, v. 10, p. 865, 1949.

Segundo os autores, os erros causados pela variação do dimensionamento da sonda e dos parâmetros de operação podem ser determinados através da curva de tempo e temperatura e corrigidos pela limitação dos dados na região linear.

A literatura apresenta vários estudos que determinaram a condutividade térmica aparente em alimentos congelados através do método de sonda de aquecimento linear e desenvolveram modelos preditivos para esta propriedade: sorvete com diferentes graus de aeração (COGNÉ et al., 2003), modelos de polpa de frutas entre -25°C e 0°C (RESENDE; SILVEIRA Jr., 2002), carnes entre -40°C e 40°C (TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997), camarão de -40°C a 30°C (KARUNAKAR; MISHRA; BANDYOPADHYAY, 1998) e na casca e miolo de pão francês pré-assado entre -35°C e 25°C , contendo 45 % e 27 % de água (HAMDAMI; MONTEAU; LeBAIL, 2004).

Observa-se que a condutividade térmica em relação à temperatura apresentou comportamento similar nos estudos citados acima, valores mais altos em temperaturas de congelamento, decrescendo bruscamente na temperatura inicial de congelamento, em aproximadamente quatro vezes.

Hamdami, Monteau e LeBail (2003) determinaram a condutividade térmica efetiva de modelos de alimentos altamente porosos com conteúdo de água variando de 0 a 60 %. A condutividade térmica efetiva foi determinada com uma sonda linear na faixa de temperatura de -35°C e 25°C e os dados obtidos foram ajustados aos modelos preditivos de Krischer e Maxwell modificado. A condutividade térmica aumentou com a temperatura, entretanto, devido ao alto teor de água, este valor decresceu com a temperatura quando próxima do ponto de fusão, uma vez que a condutividade do gelo é maior que a da água líquida. A condutividade térmica de modelos altamente porosos aumentou com o conteúdo de água e diminuiu com a porosidade.

Jury et al. (2007) desenvolveram um método de medida de condutividade térmica em condições pseudo-isotérmicas de pães pré-assados congelados durante o descongelamento e o assamento. Foi utilizado o método de sonda de aquecimento linear e a temperatura da sonda foi corrigida pela subtração do aumento de temperatura durante o descongelamento e assamento, sendo os valores muito próximos aos obtidos em condições isotérmicas. Os autores ajustaram diferentes

modelos aos dados experimentais e o paralelo foi o selecionado para a simulação da propriedade no processo estudado.

Kumcuoglu et al. (2006) determinaram a condutividade térmica de uma massa fermentada tradicional da Turquia chamada “*tarhana*” entre -25°C e 50°C pelo método da sonda linear. A condutividade térmica aumentou com a temperatura no estado não-congelado e diminuiu no estado congelado. Para uma massa com 68,0 % de água a -25°C , a condutividade térmica aparente foi de $1,46 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ e a 20°C , $0,49 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Fontana et al. (1999) utilizaram o método transiente de aquecimento linear com duas agulhas para determinar simultaneamente condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico de maçãs, carne e ovos. O método é baseado na sonda de aquecimento linear descrita anteriormente, em que a Equação 2.16 é utilizada com o método inverso matemático para determinar a condutividade térmica e a difusividade térmica, sendo o calor específico determinado pela relação entre elas, desde que a densidade do material seja conhecida.

2.3.3.2 Modelos preditivos para condutividade térmica aparente de alimentos

A condutividade térmica não é uma propriedade aditiva, pois depende da estrutura do alimento, a relação entre a condutividade intrínseca e a fração volumétrica e é dada pela Equação 2.21 (MIYAWAKI; PONGSAWATMANIT, 1994). Em um alimento congelado, a condutividade térmica depende da mudança de estado, uma vez que a condutividade térmica do gelo (função da temperatura) é aproximadamente quatro vezes a da água (LIND, 1991).

$$k = f(k_1, k_2, \dots; x_1^v, x_2^v, \dots) \quad (2.21)$$

Onde k_1 , k_2 são valores de condutividade térmica intrínseca de cada componente no modelo estrutural do alimento ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) e, x_1^v , x_2^v são as frações volumétricas de cada componente no sistema. Os modelos série, paralelo e Maxwell-Euken (ME) são os mais utilizados (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Modelos estruturais para a determinação de condutividade térmica em alimentos (MIYAWAKI; PONGSAWATMANIT, 1994; HAMDAMI; MONTEAU; LeBAIL, 2003).

Modelo	Equação teórica $\sum x_i^V = 1$
Série	$k_{\text{série}} = \frac{1}{\frac{x_{\text{água}}^V}{k_{\text{água}}} + \frac{x_{\text{gelo}}^V}{k_{\text{gelo}}}} \quad (\text{duas fases}) \quad (2.22)$
Paralelo	$k_{\text{paralelo}} = k_{\text{água}} x_{\text{água}}^V + k_{\text{gelo}} x_{\text{gelo}}^V \quad (\text{duas fases}) \quad (2.23)$
Maxwell-Eucken	$k = k_c \left[\frac{k_d + 2k_c - 2x_d^V(k_c - k_d)}{k_d + 2k_c + x_d^V(k_c - k_d)} \right] \quad (2.24)$ <p>c = fase contínua, d = fase descontínua</p>

Choi e Okos (1986): $k = \sum k_i x_i^V$, i = componentes (2.25)

$$k_{\text{gelo}} = 2,2196 - 6,248 \cdot 10^{-3} T + 1,10154 \cdot 10^{-4} T^2$$

$$k_{\text{água}} = 0,57109 + 1,7625 \cdot 10^{-3} T + 6,7036 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$k_{\text{carboidratos}} = 0,20141 + 1,3874 \cdot 10^{-3} T + 4,3312 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$k_{\text{proteína}} = 0,17881 + 1,1958 \cdot 10^{-3} T - 2,7178 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$k_{\text{gordura}} = 0,18071 - 2,7604 \cdot 10^{-3} T - 1,7749 \cdot 10^{-7} T^2$$

Especificamente em relação ao trigo, Tavman (1998) verificou que a condutividade térmica aparente de diferentes variedades de trigo aumenta linearmente em função do conteúdo de água (9,2 a 38,7 %), determinada através do método de sonda de aquecimento linear para temperatura a 25 °C, obtendo a seguinte correlação ($R^2 = 0,774$):

$$k = 0,14299 + 0,001264 \cdot x_{\text{água}} \quad (2.26)$$

Em que $x_{\text{água}}$ é o conteúdo de água (%).

2.3.4 Difusividade térmica aparente

A relação entre a habilidade de conduzir e armazenar energia de um material é conhecida como difusividade térmica (α) (Equação 2.27). Materiais que apresentam valor alto de difusividade térmica respondem rapidamente a mudanças térmicas em seu ambiente, enquanto materiais de baixos valores respondem mais lentamente, demorando a atingir o novo estado de equilíbrio (INCROPERA, 1996).

$$\alpha = \frac{k}{\rho \times c_p} \quad (2.27)$$

Em que α é a difusividade térmica do material ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), k a condutividade térmica ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ρ a densidade ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$) e c_p o seu calor específico ($\text{kJ}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Como muitos produtos alimentícios não são homogêneos, a difusividade térmica pode variar de um local para outro dentro do mesmo produto. Os métodos para determinação da difusividade térmica são: estimação dos mínimos quadrados, uso de curvas de penetração de calor, uso de cartas de tempo-temperatura e uso de soluções analíticas.

2.3.4.1 Métodos para determinação da difusividade térmica aparente

Se o histórico de temperatura é registrado no centro de um objeto de geometria definida, a determinação da condutividade térmica é dada pela solução analítica de uma equação diferencial parcial. Dickerson⁵ (1965 apud HUBINGER; BARONI, 2001) descreveu o equipamento apresentado na Figura 2.7, no qual a amostra é inserida num cilindro de bronze, considerado infinito, e o conjunto imerso num banho de água sob agitação.

Figura 2.7 – Equipamento para a determinação de difusividade térmica apresentado por Dickerson (1965).

⁵ DICKERSON, R. W. An apparatus for measurement of thermal diffusivity of foods, Food Technol., v. 19, p.198, 1965.

O aquecimento a uma taxa constante, com fluxo de calor axial desprezível é descrito na Equação 2.28:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (2.28)$$

Onde $\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)$ é a taxa de aquecimento constante ($K.s^{-1}$), α é a difusividade térmica do material ($m^2.s^{-1}$), r a dimensão característica (m) e para as condições de contorno ($t > 0$):

$$r = r \quad T = T_r$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

Obtém-se:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \times r^2}{4 \times (T_R - T_c)} \quad (2.29)$$

A taxa de aquecimento é obtida pela inclinação da curva das temperaturas do lado externo (T_R) e do centro geométrico (T_c) do cilindro em função do tempo e a difusividade é calculada pela Equação 2.29. Dickerson comparou esta solução simplificada com a completa dada por Carslaw e Jaeger (1959) e concluiu que a simplificada é aceitável para valores de $Fo > 0,55$.

Empregando-se a regra de Newman (CARSLAW; JAEGER, 1959), os perfis de temperatura para um cilindro finito, considerando o centro do objeto, $z = 0$ e $r = 0$, podem ser obtidos. Para longos tempos ($Fo > 0,2$), a aproximação pode ser expressa pela Equação 2.30:

$$\theta = \frac{T_c - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \Big|_{\text{cilindro finito}} = 2,0396 \exp \left(- \left(\frac{\pi^2}{l^2} + \frac{2,4048^2}{r^2} \right) \alpha t \right) \quad (2.30)$$

Em que θ é a temperatura adimensional, T_0 é a temperatura inicial (K), T_∞ é a temperatura ambiente (K) e l o comprimento do cilindro (m).

Plotando θ (temperatura adimensional) pelo tempo de congelamento ou descongelamento, da inclinação da curva é possível determinar o valor de α .

Se θ da Equação 2.30 for determinada experimentalmente para um local particular do objeto a um tempo conhecido também é possível usar as cartas de tempo-temperatura (QUEIROZ, 2001) que relacionam os números de Biot (Bi), Fourier (Fo) (Equação 2.31) e θ :

$$Bi = \frac{l/k}{1/h} = \frac{h \times l}{k} \quad Fo = \frac{\alpha \times t}{(r)^2} \quad (2.31)$$

Onde r é a dimensão característica (m), que para um cilindro infinito é igual ao raio e para outras geometrias finitas, $r = \text{volume} / \text{área superficial}$ e h é o coeficiente convectivo de transferência de calor ($W.m^{-2}.K^{-1}$).

Como observado por Gaffney et al.⁶ (1980 apud SINGH, 1982), o método de curvas de penetração de calor tem a vantagem de usar a inclinação de um grande número de pontos ao invés de um único como as demais metodologias.

2.3.4.2 Modelos preditivos para difusividade térmica aparente de alimentos

Choi e Okos (1986) apresentaram correlações empíricas para a difusividade térmica de componentes de alimentos em função da temperatura:

$$\alpha = \sum \alpha_i x_i^v, i = \text{componente} \quad (2.32)$$

Onde:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{gordura}} &= 9,8777 \times 10^{-2} - 1,2569 \times 10^{-4} T - 3,8286 \times 10^{-8} T^2 \\ \alpha_{\text{carboidrato}} &= 8,0842 \times 10^{-2} - 5,3052 \times 10^{-4} T - 2,3218 \times 10^{-6} T^2 \\ \alpha_{\text{proteína}} &= 6,8714 \times 10^{-2} + 4,7578 \times 10^{-4} T - 1,4646 \times 10^{-6} T^2 \\ \alpha_{\text{água}} &= 1,3168 \times 10^{-1} + 6,2477 \times 10^{-4} T - 2,4022 \times 10^{-6} T^2 \\ \alpha_{\text{gelo}} &= 1,1756 - 6,0833 \times 10^{-3} T + 9,5037 \times 10^{-5} T^2 \end{aligned}$$

Riedel⁷ desenvolveu um modelo que permite prever a difusividade térmica de uma grande variedade de produtos alimentícios em função da difusividade

⁶ GAFFNEY, J.J.; BAIRD C.D.; ESHLEMAN, W.D. Review and analysis of transient method for determining thermal diffusivity of fruits and vegetable, ASHRAE Trans., v. 86, p. 261, 1980.

térmica da água e do conteúdo da água para temperaturas acima da temperatura inicial de congelamento (MILES; VAN BEEK; VEERKAMP 1983) (Equação 2.33):

$$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_{\text{água}} - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot x_{\text{água}} \quad (2.33)$$

Para temperaturas inferiores à temperatura inicial de congelamento, Leniger e Beverloo em 1975 propuseram a Equação 2.34 (MILES; VAN BEEK; VEERKAMP, 1983):

$$\alpha = 9 \alpha_{\text{não congelado}} \quad (2.34)$$

A difusividade térmica de alimentos porosos, como o pão, e de grãos não pode ser predita por modelos aditivos baseados apenas na composição.

2.3.5 Calor específico, entalpia e fração de gelo

O calor específico (c_p) é a quantidade de calor necessária para elevar um grau Celsius a temperatura de um grama de determinada substância ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) e é descrito em função do conteúdo de água não congelada, de gelo e de sólidos totais.

A entalpia é o conteúdo de calor num sistema por unidade de massa ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) (RAHMAN, 1995) e o seu cálculo se dá pela integração numérica do calor específico em função da temperatura. Para materiais congelados, a partir de dados de entalpia, é possível determinar a quantidade de gelo formado e conseqüentemente a quantidade de água não congelável, desde que o conteúdo inicial de água seja conhecido.

Chen (1985b) realizou uma análise termodinâmica do congelamento de pães através do desenvolvimento de um sistema de equações a partir das seguintes hipóteses: (1) o alimento está em equilíbrio termodinâmico sob pressão constante, (2) o sistema se encontra acima da temperatura eutética, (3) a lei de Raoult é válida, (4) a capacidade térmica da fase de solução é função linear da concentração e é independente da temperatura, (5) a capacidade térmica da fase sólida é constante. O autor determinou a partir de dados de literatura os valores de calor específico, entalpia e conteúdo de água congelada de pães encontrando uma boa relação entre os valores experimentais e os calculados.

⁷ RIEDEL, L. Temperaturleitfähigkeitsmessungen an wasserreichen lebensmitteln. Kältetechnik, v,21, p.315, 1969.

2.3.5.1 Métodos para determinação do calor específico

Os principais métodos de determinação do calor específico e entalpia são: método de mistura, o calorímetro adiabático e a calorimetria exploratória diferencial (RAHMAN, 1995).

O método de mistura é o mais utilizado para medida do calor específico: uma determinada quantidade de massa conhecida (m_{amostra}) a uma dada temperatura inicial ($T_{0 \text{ amostra}}$) também conhecida é inserida num calorímetro, de material de calor específico conhecido, contendo uma quantidade de água ($m_{\text{água}}$) e temperatura ($T_{0 \text{ calorímetro}}$) conhecidas. O calor específico do material pode ser calculado pelo balanço de energia, em termos de equivalente em água (e em kg), conforme a relação dada pela Equação 2.35 (RAHMAN, 1995; OHLSSON, 1983).

$$cp_{\text{amostra}} = \frac{cp_{\text{água}} \times (m_{\text{água}} + e) \times (T_{0 \text{ calorímetro}} - T_{e \text{ mistura}})}{m_{\text{amostra}} \times (T_{0 \text{ amostra}} - T_{e \text{ mistura}})} \quad (2.35)$$

Em que $T_{e \text{ mistura}}$ é a temperatura de equilíbrio da mistura.

As principais fontes de erro são a perda de calor para o ambiente pelo calorímetro, problemas de mistura e adição de energia por agitação.

No calorímetro adiabático proposto por Riedel⁸ (LIND, 1991), um pequeno calorímetro de cobre é aquecido por um fio elétrico e é acoplado em um cilindro de cobre com a mesma temperatura. O cilindro é então colocado em outro cilindro de cobre. A temperatura do segundo cilindro é mantida a uma temperatura inferior de 1°C em relação ao outro. Todo aparato é envolvido por um cilindro de bronze e imerso em um banho de temperatura padrão. Possui a desvantagem de longos tempos requeridos para as medições.

Moline et al.⁹ propuseram um método simples e rápido para determinação de calor específico de alimentos congelados, aplicando um método adiabático (RAHMAN, 1995). A Figura 2.8 mostra o calorímetro proposto pelos autores citados

⁸ RIEDEL, L. Kalorimetrische untersuchungen über das schmelzverhalten von fetten und ölen. Fette, Seifen, Anstrichmittel, v. 57, p. 771, 1955.

⁹ MOLINE, S.W.; SAWDY, J.A.; SHORT, A.J.; RINFRET, A.P. Thermal properties of foods at low temperature. Food Technol., v. 15, p. 228, 1961.

anteriormente: um bloco de espuma de poliestireno com um orifício cilíndrico no centro que contém um recipiente de alumínio (recipiente Al) com a amostra. A amostra é rapidamente resfriada em nitrogênio líquido e a temperatura é medida com um termopar numa faixa de temperatura desejada. O calor específico da amostra é dado pela Equação 2.36:

$$c_{p_{\text{amostra} + \text{recipiente Al}}} = \frac{q}{m_{\text{amostra} + \text{recipiente Al}} \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)} \quad (2.36)$$

Onde q é a perda de calor (J.s^{-1}) e $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)$ a taxa da principal mudança de temperatura (K.s^{-1}) que é determinada pela curvatura instantânea da curva de aquecimento.

O calor específico da amostra desconhecida é determinado pelo balanço de massa entre a amostra e o recipiente de alumínio (Equação 2.37):

$$c_{p_{\text{amostra}}} = \frac{c_{p_{\text{amostra} + \text{recipiente Al}}} \times m_{\text{amostra} + \text{recipiente Al}} - c_{p_{\text{alumínio}}} \times m_{\text{recipiente Al}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (2.37)$$

Figura 2.8 – Aparato para determinação de calor específico de amostras congeladas proposto por Moline et al. (RAHMAN, 1995).

Na calorimetria exploratória diferencial (DSC), o calor específico pode ser calculado pela energia requerida para zerar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência. A temperatura na amostra aumenta a uma taxa constante de aquecimento e a taxa de fluxo de calor na amostra, de massa conhecida, é medida de modo que o calor específico pode ser determinado pela Equação 2.38 (RAHMAN, 1995; OHLSSON, 1983):

$$cp = \frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)}{m_{\text{amostra}} \times \left(\frac{dT}{dt}\right)} \quad (2.38)$$

Onde: $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ é o fluxo de calor ($J.s^{-1}$) e $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ é a taxa de aquecimento ($K.s^{-1}$).

Além do calor específico, é possível determinar por meio desta técnica a fração de gelo formada durante o congelamento, a entalpia de fusão e a temperatura inicial de congelamento.

Os principais fatores que podem afetar a medida dos valores de entalpia de materiais biológicos são: tamanho da amostra, taxa de aquecimento e selagem do cadinho (RAHMAN, 1995). O DSC pode ser utilizado tanto em corridas que abrange uma faixa de temperatura ou em medidas em etapas isotérmicas, neste caso a temperatura muda em pequenas etapas (LIND, 1991).

O'Neill (1966) propôs uma metodologia para a determinação do calor específico (cp) através de três corridas no DSC. Uma para a amostra, outra para um padrão de alta precisão (por exemplo, a safira) e a última para um cadinho vazio. O calor específico da amostra é calculado pelo deslocamento (y) das curvas da amostra e do padrão em relação à da linha de base (Equação 2.39).

$$cp = \frac{m_{\text{padrão}} \times y_{\text{amostra}}}{m_{\text{amostra}} \times y_{\text{padrão}}} \times cp_{\text{padrão}} \quad (2.39)$$

Wang e Kolbe (1991) verificaram uma distorção na curva de calor específico durante a mudança de fase, devido ao tempo de resposta do calorímetro, e propuseram uma correção dinâmica, uma modificação de primeira ordem, das curvas de calor específico para determinação da temperatura inicial de congelamento (Equação 2.40):

$$cp_{\text{app}}(T) = cp_{\text{app}}^*(T) + \tau \frac{d cp_{\text{app}}^*(T)}{dt} \quad (2.40)$$

Onde cp_{app}^* é o valor de cp_{app} determinado na análise de DSC, τ é o atraso na resposta da amostra que é determinado pela interação da integral assumindo que o valor da entalpia experimental deve ser o mesmo do corrigido.

Na literatura existem vários trabalhos em que o calor específico de alimentos congelados foi determinado através do DSC e os dados experimentais ajustados a modelos preditivos existentes ou propostos: sorvete (COGNÉ et al., 2003), carnes com diferentes conteúdos de água (TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997), purê de batata doce (FASINA, 2005), camarões fritos com diferentes conteúdos de gordura e água (NGADI; CHINNAN; MALLIKARJUNAN, 2003) e na casca e miolo de pão francês pré-assado contendo 45 e 27 % de água (HAMDAMI; MONTEAU; LeBAIL, 2004).

A entalpia de fusão foi determinada por DSC para massas de pão contendo 43,2 a 46,6 % de água. No método de corrida direta a entalpia variou de 85,1 a 87,6 kJ.kg⁻¹ e no de etapas isotérmicas, assumindo calor específico constante, de 87,4 a 98,6 kJ.kg⁻¹. O cálculo pela entalpia constante de fusão da água resultou em valores ligeiramente superiores, 90,8 a 97,9 kJ.kg⁻¹, pois a entalpia de fusão da água não é constante mas diminui com o decréscimo da temperatura (LIND, 1991).

Sakai e Hosokawa¹⁰ (1984 apud RAHMAN, 1995) descreveram métodos para prever o conteúdo de gelo durante o processo de congelamento que podem ser agrupados em método simples; curva de congelamento ou diagrama de equilíbrio de fases, por exemplo, curva de depressão do ponto de congelamento por concentração do soluto; equação baseada nas leis de Clausius-Clapeyron e Raoult e; diagrama de entalpia, por exemplo, curva de entalpia por temperatura.

Bhatnagar et al. (2005) utilizaram o método de DSC para determinar a temperatura inicial de congelamento de soluções de sacarose que, segundo os autores, está relacionada à escolha da taxa de aquecimento em que é realizado o ensaio de DSC e verificaram que, quando a taxa tende a zero, o resultado da temperatura inicial de congelamento fica de acordo com a Tabela Crítica Internacional (ICT). Os autores compararam as temperaturas de pico e final do evento de fusão como a inicial de congelamento, concluindo que a temperatura de

¹⁰ SAKAI, N.; HOSOKAWA, A. Comparison of several methods for calculating the ice content of foods, J. Food Eng., v. 3, 1984.

pico foi a que melhor ajuste apresentou. Este fenômeno acontece devido à natureza dinâmica do DSC, onde a temperatura no interior da amostra não é constante, podendo haver amostra congelada e não-congelada ao mesmo tempo.

Cogné et al. (2003) determinaram a fração de gelo em função da temperatura da amostra de sorvete baseado na curva de entalpia-temperatura, assumido apenas a mudança de fase da água. Devido a esta hipótese, foi possível expressar a entalpia total, H , como a soma das entalpias absorvida pela mudança de fase, pelos componentes da amostra devido ao resfriamento e de cristalização. Segundo os autores, acima de 0°C , a entalpia aumentou linearmente com a temperatura e pode ser ajustada por uma regressão linear. Assim, esta reta pode ser extrapolada para temperaturas abaixo do ponto inicial de congelamento e o valor extrapolado, H_{ext} , representa um líquido virtual super resfriado. Conseqüentemente, a variação isotérmica da entalpia ($H_{\text{ext}} - H$) corresponde apenas ao calor latente da fusão do gelo.

A fração mássica do gelo ou de água congelada (massa de gelo/ massa total da mistura) pode ser estimada pela relação de entalpia de fusão do gelo presente na amostra (ΔH_f) e o calor latente de fusão do gelo ($L = 334 \text{ J.g}^{-1}$):

$$x_{\text{gelo}} = \frac{\Delta H_f}{L} \quad (2.41)$$

Em que x_{gelo} é a fração mássica de gelo (%) e ΔH_f a entalpia de fusão (J.g^{-1}).

Handami et al. (2004) apresentam um modelo em que a água não congelável pode ser determinada pela subtração da fração de gelo, determinada pela endoterma de fusão no DSC a -40°C , do conteúdo total de água.

$$X_{\text{água não congelável}} = X_{\text{água total}} - X_{\text{gelo}} \quad (2.42)$$

2.3.5.2 Modelos preditivos para calor específico aparente e fração de gelo

Os modelos para predição de calor específico aparente estão apresentados na Tabela 2.4 e para a fração de gelo na Tabela 2.5.

Tabela 2.4 – Modelos preditivos para determinar o calor específico aparente de alimentos congelados, em função da temperatura.

Autor, equação preditiva e faixa de temperatura	
Calor específico	<p>Aditivo^{**}: $cp = \sum x_i cp_i - L(T_f) \frac{d x_{\text{gelo}}(T)}{dT}$ onde: $L(T_f) = 333,802 + 2,1165 T$ (2.43)</p> <p>Chen (1985 b):</p> <p>$T \geq T_f$ $T < T_f$</p> <p>$cp = 4,18 (1 - 0,55 x_{\text{sólidos}} - 0,15 x_{\text{sólidos}}^3)$ $cp = 4,18 (0,50 - 0,3 x_{\text{sólidos}}) + E \frac{R T_0^2}{T^2}$ (2.44)</p> <p>Schwartzberg^{***}: $T \geq T_f$</p> <p style="margin-left: 100px;">$cp = x_{\text{sólidos}} cp_{\text{sólidos}} + x_{\text{água}} cp_{\text{água}}$</p> <p>$T < T_f$</p> <p>$cp = x_{\text{sólidos}} cp_{\text{sólidos}} + x_{\text{água}} cp_{\text{água}} +$</p> <p style="margin-left: 150px;">$+ [x_{\text{água}} - x_{\text{água ligada}} (1 - x_{\text{água}})] \cdot \left[cp_{\text{gelo}} - cp_{\text{água}} - \frac{L T_f}{T^2} \right]$ (2.45)</p> <p>Choi e Okos (1986): $cp = \sum cp_i x_i$, $i = \text{componente}$ (2.46)</p> <p style="margin-left: 100px;"> $cp_{\text{gordura}} = 2,0082 + 1,2089 \cdot 10^{-3} T - 1,3129 \cdot 10^{-6} T^2$ $cp_{\text{carboidrato}} = 1,5488 + 1,9625 \cdot 10^{-3} T - 5,9399 \cdot 10^{-6} T^2$ $cp_{\text{proteína}} = 2,0082 + 1,2089 \cdot 10^{-3} T - 1,3129 \cdot 10^{-6} T^2$ $cp_{\text{água}} = 4,1762 + 9,0864 \cdot 10^{-5} T + 5,4731 \cdot 10^{-6} T^2$ (0 a 150 °C) $cp_{\text{gelo}} = 2,0623 + 6,0769 \cdot 10^{-3} T$ </p>

* Miles; van Beek; Veerkamp, 1983; ** Cogné et al., 2003, *** Tocci, Flores e Mascheroni, 1997. Onde $E = x_{\text{sólidos}} / M_{\text{sólidos}}$.

Baik et al. (2001) determinaram o calor específico dos sólidos da massa de pão em $1130,44 \text{ J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ e reportaram o modelo preditivo de Polak em função da temperatura (Equação 2.47) e a Equação 2.48 é o modelo de Polak descrito para massa de pão úmida:

$$cp_{\text{sólidos de massa de pão}} = 1,114 + 0,00486 \times T \quad (2.47)$$

$$cp_{\text{massa de pão}} = [(1 - x_{\text{água}}) \times cp_{\text{sólidos}} + x_{\text{água}} \times cp_{\text{água}}] \quad (2.48)$$

Tabela 2.5 – Modelos preditivos para calcular a fração de gelo de alimentos congelados.

Propriedade	Autor, equação preditiva e faixa de temperatura	
Fração de gelo	$T < T_f$	
Milles^{**}:	$x_{\text{gelo}}(T) = x_{\text{água}} \left(1 - \frac{T_f}{T} \right)$	(2.49)
Raoult^{**}:	$x_{\text{gelo}}(T) = (x_{\text{água}} - x_{\text{água ligada}}) \left(1 - \frac{T_f}{T} \right)$	(2.50)
Heldman[*]:	$\ln \left(\frac{\frac{x_{\text{água}} - x_{\text{água ligada}}}{M_{\text{água}}}}{\frac{x_{\text{água}} - x_{\text{água ligada}}}{M_{\text{água}}} + E} \right) = \frac{L(T_0) M_{\text{água}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$	(2.51)
Chen^{***}:	$x_{\text{gelo}} = \frac{E \times R \times T_0^2}{L(T_0)} \left[\frac{(T_f - T)}{(T \times T_f)} + \frac{L_0}{L_1} \text{LN} \frac{(L_0 + L_1 \times T_f) \times T}{(L_0 + L_1 \times T) \times T_f} \right]$	(2.52)
	Em que $L_0 = 79,8$ e $L_1 = 0,506$	

* 1974¹¹ apud BOONSUPTHIP; HELDMAN, 2007;

** Cogné, 2003;

*** Chen, 1985.

Onde $E = \frac{x_{\text{sólidos}}}{M_{\text{sólidos}}}$

¹¹ HELDMAN, D.R. Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during freezing using freezing point depression equation. Trans ASAE, v.17. p. 63, 1974.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado em duas etapas: na primeira, foi conduzida a determinação das propriedades termofísicas da massa de pão em função da temperatura e conteúdo de água; e na segunda, foram estudados a influência da adição de goma guar e goma xantana sobre as propriedades de textura, o desempenho da fermentação da massa após o descongelamento e as propriedades térmicas da massa de pão congelada.

Para a determinação das propriedades termofísicas, análises de DSC foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da FZEA da USP e no Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, enquanto que as demais propriedades foram determinadas em ensaios realizados no Laboratório de Engenharia de Alimentos (LEA) da Escola Politécnica da USP.

Para a determinação da condutividade térmica, foram construídas sondas com agulhas hipodérmicas de uso veterinário e, para verificar o seu desempenho, ensaios com materiais de condutividade térmica conhecida foram conduzidos. No entanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios e outras tentativas de construção foram testadas com o auxílio de profissionais especializados, bem como a aquisição da sonda Decagon (EUA), que forneceu resultados bastante satisfatórios.

A segunda etapa foi conduzida em duas partes: na primeira parte foi realizada no *Département de Génie des Procédés Alimentaires* da *École Nationale D'Ingénieurs des Techniques des Industries Agricoles et Alimentaires*, em Nantes, França, sob a supervisão do professor Alain LeBail. Foi verificada a influência da adição das gomas no desempenho da fermentação e a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi aplicada às massas de pão ao longo do tempo de armazenamento congelado até 28 dias. A segunda parte, realizada no LEA-EPUSP, teve como objetivo ampliar o estudo realizado em Nantes, com o tempo de armazenamento congelado das massas até 140 dias.

3.1 Materiais

Foram utilizados três lotes de farinha de trigo (*Triticum aestivum*): Lotes I e III doados pelo Moinho Pacífico Ind. Com. Ltda (Santos-SP, Brasil) e o Lote II do *Moulin Soufflet* (Pornic, França).

Os aditivos de panificação (PANODAN® ALB 10 PS DATEM, GRINDAMYL® A4000, goma guar e goma xantana) foram doados pela Danisco Brasil Ltda. (Cotia, Brasil) e os demais ingredientes: Polisorbato 80 (Oxiteno; Brasil), ácido ascórbico (Casas Americanas; São Paulo, Brasil), sal, fermento biológico, óleo de canola e gordura vegetal hidrogenada foram adquiridos no comércio local.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Caracterização da Farinha de Trigo

Os Lotes I e III de farinha de trigo foram caracterizados através dos métodos descritos a seguir e o Lote II foi analisado em laboratórios de prestação de serviços de Nantes (França) em duplicata.

3.2.1.1 Farinografia AACC 57-21 (1995)

Método empregado para determinar a absorção de água pela farinha de trigo, a estabilidade e outras características durante a mistura através do farinógrafo (*Brabender*, Alemanha).

3.2.1.2 Extensografia AACC 54-10 (1995)

Método empregado para verificar a qualidade da farinha de trigo em relação a sua extensibilidade e elasticidade quando uma porção de massa é estendida até a sua ruptura, através do extensógrafo (*Brabender*, Alemanha).

3.2.1.3 Alveografia AACC 54-30A (1995)

Método de extensão biaxial para determinar a resistência à extensão e a extensibilidade da massa, quando uma porção de espessura definida é inflada por pressão de ar formando uma bolha até sua ruptura através do alveógrafo (*Chopin*, França).

3.2.1.4 “Falling number” (Hagberg) ICC Standard 107/1 (1995)

Método empregado para determinar a atividade da enzima alfa-amilase presente na farinha de trigo. O “*Falling number*” ou número de queda(s) é diretamente proporcional à viscosidade do gel formado durante o ensaio e inversamente proporcional à atividade da enzima presente na farinha de trigo. Análise realizada no equipamento “*Falling number*” (Perten, Suécia).

3.2.1.5 Conteúdo de água AACC 45-15A (1995)

Determinado por gravimetria em balança de luz infravermelha (AND, Japão) ou em estufa a 130°C (FANEN, Brasil).

3.2.1.6 Conteúdo de proteína total AACC 46-13 (1995)

Determinado por método semi-micro Kjeldahl, com maior quantidade de amostra em relação ao método micro. Foi utilizado o fator de conversão do teor de nitrogênio em proteína de 5,7.

3.2.1.7 Conteúdo mineral AACC 08-03 (1995)

Método gravimétrico em mufla a 600 °C (QUIMIS, Brasil).

3.2.2 Determinação das propriedades termofísicas

Massas de pão com diferentes conteúdos de água foram produzidas pelo método direto e sem adição do fermento, de acordo com as formulações descritas na Tabela 3.1. Todos os ingredientes, exceto a água e o sal, foram colocados na masseira em baixa velocidade para homogeneização dos sólidos (1 min) e, em seguida, a água foi adicionada até obtenção de uma mistura homogênea (7 min). O batimento foi conduzido na velocidade alta, sendo o sal adicionado no início desta etapa. Os tempos de batimento e as temperaturas da farinha de trigo, água, ambiente e final da massa foram monitorados.

Inicialmente foram realizadas análises de DSC para determinação do calor específico aparente com as formulações F1, F2 e F3 e posteriormente foi feito um ajuste em relação ao conteúdo de água e ao tempo de batimento resultando em novas formulações: FI, FII e FIII.

Tabela 3.1 – Ingredientes empregados na produção de massas de pão para a determinação das propriedades termofísicas: Formulações F1, F2 e F3 para determinação do calor específico aparente e Formulações FI, FII e FIII para determinação das demais propriedades.

Ingredientes ¹ (%)	F1	F2	F3 ²	FI	FII	FIII ³
Água	57	60	63	62,5	64,5	60,5
Farinha de trigo (Lote I)		100			100	
Sal		2			2	
Gordura vegetal		1			1	
PS 80		0,3			0,3	
DATEM		0,2			0,2	
Ácido ascórbico		0,02			0,02	
t _{batimento} (min)		30			16	

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

² massas produzidas em masseira de bancada *Stand Mixer 525 (Kitchen Aid, Brastemp, Brasil)*.

³ massas produzidas em masseira espiral AL – 25 IM (Supremax, Brasil).

3.2.2.1 Determinação das propriedades térmicas: calor específico aparente, entalpia de fusão, conteúdo de água não congelável e fração de gelo

Para a determinação do calor específico aparente e da entalpia de fusão foram realizadas análises de DSC, utilizando o equipamento *DSC 2010 (TA Instruments, EUA)* no LTA-FZEA, previamente calibrado com o metal índio (p.f. = 156,61 °C e $\Delta H = 28,54 \text{ J.g}^{-1}$), usando disco de teflon e sistema de resfriamento com nitrogênio líquido até -50 °C.

Os parâmetros utilizados nas análises foram: 12 a 16 mg de massa de pão em cadinho de alumínio com tampa (20 μL), fechado hermeticamente; taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ entre -50 e 40 °C, com isotermas de 10 min antes e depois do aquecimento; material de referência: safira; constante da célula: 1,178; e fluxo de nitrogênio de 45 mL.min⁻¹, para evitar a condensação na superfície do cadinho. Os ensaios foram conduzidos em triplicata para cada formulação e os dados tratados com auxílio dos programas Universal V2.5H (*TA Instrument, EUA*) e Microsoft Excel (*Microsoft, EUA*).

Após análise dos dados obtidos para calor específico aparente, verificou-se que ocorreram atrasos na medida da temperatura da amostra, provavelmente devido

à alta taxa de aquecimento empregada. A curva do calor específico aparente foi então corrigida conforme proposto por Wang e Kolbe (1991), adotando como temperatura inicial de congelamento, aquela calculada da medida de atividade de água.

Para o estudo da transição de fases, durante o descongelamento da massa, as temperaturas inicial, de pico e final do evento de fusão do gelo da massa de pão com adição de 62,5 % de água em diferentes taxas de aquecimento (0,5, 1,0, 2,0 e 5,0 °C.min⁻¹) foram medidas através de DSC no equipamento *DSC 822^e Module* (Mettler Toledo, Suíça) no CQMA-IPEN.

O mesmo procedimento foi conduzido com água deionizada seguindo os parâmetros: 41 a 58 mg de amostra em cadinhos de alumínio (40 µL) fechado hermeticamente; resfriamento a -10 °C.min⁻¹ até -50 °C; aquecimento de -50 a 40 °C; isotermas de 10 min no início e de 5 min no final de cada ensaio; fluxo de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹; material de referência: safira; calibração com metal índio e água. As determinações foram realizadas em triplicata.

O conteúdo de água não congelável e a fração de gelo foram determinados a partir dos dados obtidos da entalpia de fusão da amostra ao longo do aquecimento, com auxílio dos programas STAR^e SW 8.10 (Mettler Toledo, Suíça) e Excell (Microsoft, EUA).

3.2.2.2 Conteúdo de água inicial das massas de pão

Determinado por gravimetria de acordo com o método AACC 45-15 (AACC, 1995) em duas etapas ou método em estufa a 105 °C até peso constante (Instituto Adolfo Lutz, 2005).

3.2.2.3 Medida de atividade de água

Realizadas em triplicata no equipamento Novasina (AW-Center, Suíça) a 25 °C na LMA da FCF/ USP.

Dos valores obtidos de atividade de água na massa de pão, foi possível calcular a temperatura inicial de congelamento através da Equação 2.3.

3.2.2.4 História da Temperatura

Durante o processo de congelamento da massa de pão, a temperatura no centro geométrico das amostras e a temperatura ambiente do congelador horizontal

(Metal Frio, Brasil), foram adquiridas em tempo real, através de termopares e interface NI acoplada em PC e programa LabView 5.1 (*National Instruments, EUA*).

3.2.2.5 Condutividade Térmica e Difusividade Térmica Aparentes

Inicialmente uma sonda de aquecimento linear foi projetada e construída para determinar a condutividade térmica aparente de massa congelada de pão formulada com diferentes conteúdos de água (FI, FII e FIII).

A sonda de aquecimento linear consistiu de um fio aquecedor e de um termopar inseridos no centro geométrico da amostra inicialmente a uma dada temperatura inicial uniforme. O fio aquecedor foi conectado a uma fonte de aquecimento (3033 B Protek, Brasil, 25 V e 1,5 A), que forneceu potência constante ao sistema. Um multímetro digital Minipa ET 2039, foi acoplado ao sistema para as leituras de corrente e tensão aplicadas pela fonte, e o termopar conectado a um sistema de aquisição de dados NI, acoplado em PC com o programa LabVIEW v. 5.1 (*National Instruments, EUA*) (Figura 3.1a).

O dimensionamento da sonda de aquecimento linear foi conforme descrito por Rahman (1995):

1. O diâmetro da amostra deve ser grande o suficiente para garantir que não ocorra troca de calor com o ambiente nas extremidades da amostra.

$$D_{\text{amostra}} \geq 5,2\sqrt{\alpha \times t} \quad (3.1)$$

2. As dimensões e o tempo de ensaio devem atender as condições da Equação 3.2, de modo a se aproximar de uma sonda linear infinita, com fluxo de calor axial desprezível:

$$\frac{l_{\text{sonda}}}{D_{\text{sonda}}} \geq 25 \quad \text{e} \quad D_{\text{sonda}} < \frac{4}{5} \left(\frac{\alpha \times t}{2} \right)^{0,5} \quad (3.2)$$

3. Um parâmetro matemático operacional (β) relaciona a duração do teste (t), a difusividade térmica do material e a distância (d) entre o termopar e o fio aquecedor (Equação 2.15).

$$\beta = \frac{d}{2\sqrt{\alpha \times t}} \quad (2.15)$$

Considerando a distância (d) entre o termopar e a fonte aquecedora igual a 1 mm; a difusividade térmica para a massa congelada, com 43,5 % de conteúdo de água a $-28,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, igual a $\alpha = 3,95 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (LIND, 1991); e o tempo de ensaio de 120 segundos, o valor de $\beta \leq 0,14$ é obtido. Murakami et al. (1996b), em seu estudo, afirmam que valores de β nesses limites, resultam em um baixo erro de truncamento da série infinita (0,578 %) e, portanto, a Equação 2.20 pode ser aplicada.

$$k = \frac{Q}{4 \times \pi} \left(\frac{\ln(t/t_0)}{T - T_0} \right) \quad (2.20)$$

Assim se forem adotados o tempo de ensaio de 120 s e os limites dados pela Equação 3.2, o dimensionamento da sonda dever ser (RAHMAN, 1995):

$$D_{\text{amostra}} \geq 3,6 \times 10^{-2} \text{ m} \quad D_{\text{sonda}} < 3,9 \text{ mm} \quad l_{\text{sonda}}/D_{\text{sonda}} = 25,7 \quad \beta = 0,07$$

E para tempo de ensaio de 180 s:

$$D_{\text{amostra}} \geq 4,4 \times 10^{-2} \text{ m} \quad D_{\text{sonda}} < 4,8 \text{ mm} \quad l_{\text{sonda}}/D_{\text{sonda}} = 20,8 \quad \beta = 0,06$$

Inicialmente as sondas de aquecimento linear foram construídas (MATTIO; MATUDA; TADINI, 2005; 2006) de acordo com o descrito em trabalho anterior de determinação de propriedades termofísicas de pão tipo Francês durante o assamento, realizado no Laboratório de Engenharia de Alimentos, EPUSP (QUEIROZ, 2001). As sondas não apresentaram desempenho satisfatório para a determinação da condutividade térmica em massa de pão a temperaturas de congelamento.

Novas sondas de aquecimento linear foram construídas, atendendo os parâmetros de dimensionamento: 100 mm de comprimento, 3,0 mm de diâmetro, fio de resistência elétrica (níquel cromo) de 0,2 mm de diâmetro e resistência de

$33,68 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ (Thyssen Krupp VDM) isolado com revestimento termorretrátil ou fibra de vidro; e um termopar tipo T conforme ilustrado na Figura 3.1b. A construção da sonda foi realizada em parceria com a IOPE - Instrumentos de Precisão Ltda e a potência recomendada por Sweat¹² em 1986 (RAHMAN; 1995) deve ser dentro do intervalo de 5 e $30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$.

Figura 3.1 – [a] Desenho esquemático do sistema utilizado para aquecer e registrar o aumento da temperatura da amostra (QUEIROZ, 2001); [b] Sonda de aquecimento linear construída em parceria com a IOPE.

As sondas foram calibradas com materiais de condutividade térmica conhecida, como a glicerina p.a. ($0,285 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 30°C) ou solução de ágar 0,4 % ($0,615 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 30°C), próprios para prevenir o transporte de calor por convecção durante a medida (PERRY; GREEN, 1999; RAHMAN, 1995).

As sondas foram inseridas no centro do cilindro de massa de pão (200 g; 4,5 cm de diâmetro; e 10 cm de comprimento) envolto em filme de PVC e acopladas ao sistema como mostrado na Figura 3.1 em ambiente de temperatura controlada na câmara climática TCC 7034 (*TIRA CLIMA*, Alemanha). Após curto período de aquecimento a uma taxa constante do coeficiente angular do trecho reto da curva do aumento da temperatura do material, em regiões próximas a sonda, em função do tempo de aquecimento, em escala logarítmica, o valor da condutividade térmica foi determinado pela Equação 2.20.

¹² SWEAT, V. E. Thermal properties of food. In Engineering Properties of Foods, RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. Marcel Dekker, New York, 1986.

A condutividade térmica aparente foi determinada em peças cilíndricas de massa de pão (FI, FII e FIII) mantidas em diferentes temperaturas ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) em câmara climática TCC 7034 (*TIRA CLIMA*, Alemanha). Os resultados obtidos foram ajustados a modelos preditivos da condutividade térmica em função da temperatura e do conteúdo de água, disponíveis na literatura.

A condutividade térmica aparente foi também determinada na massa congelada de pão utilizando a sonda KS-1 (60 mm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro, envoltório em aço inox e material de preenchimento de epóxi com alta condutividade térmica), acoplada no aparelho de medida de propriedades térmicas KD2 Pro (*Decagon*, EUA). As condições de ensaio aplicadas são as mesmas descritas anteriormente, porém a sonda comercial apresenta dimensões reduzidas, o que resulta em uma maior exatidão: 5% ($0,2$ a $2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e 0,01 % ($0,02$ a $0,2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). A calibração foi realizada com glicerina p.a. ($0,282 \pm 5\text{ } \%$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $24,4\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Figura 3.2). Os experimentos foram conduzidos a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, em peças de massa de pão mantidas em câmara climática TCC 7034 (*TIRA CLIMA*, Alemanha), ilustrados na Figura 3.2.

Figura 3.2 – [a] Sonda de aquecimento linear KS-1 de 6 cm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro; [b] Sonda de aquecimento linear com duas agulhas SH-1 de 30 mm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro, sendo a distância entre as agulhas de 6 mm; [c] Sonda inserida numa amostra de massa de pão de formato cilíndrico; [d] Micro controlador KD2 Pro (*Decagon*, EUA); [e] Ensaios para determinação das propriedades termofísicas realizados na câmara climática TCC 7034 (*TIRA CLIMA*, Alemanha).

Simultaneamente, foi utilizada a sonda SH-1, contendo duas agulhas paralelas de aço inox (30 mm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro) a uma distância de 6 mm, uma delas contendo um fio aquecedor e a outra um termopar e

os espaços vazios preenchidos com material epóxi de alta condutividade térmica (Figura 3.3).

Esta sonda, conectada ao aparelho de medida de propriedades térmicas KD2 Pro (Decagon, EUA), permite a determinação simultânea da condutividade térmica, difusividade térmica e o calor específico.

As agulhas foram inseridas numa amostra cilíndrica de massa de pão, cuja temperatura foi equilibrada em câmara climática. Então, um pulso de calor de curta duração (8 s) foi fornecido pelo aparelho de determinação de propriedades térmicas KD2 Pro (Decagon, EUA) e o aumento da temperatura e a potência total dissipada foram adquiridas pelo micro controlador (Figura 3.2). A calibração da sonda SH-1 foi realizada com resina epóxi DB1121 $k = 0,366 \pm 5 \% \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\alpha = 0,188 \pm 5 \% \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ e calor específico volumétrico (cp_v) = $1,943 \pm 7 \% \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ a $21,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3.3 – Desenho esquemático da sonda de aquecimento linear com duas agulhas SH-1 de 30 mm de comprimento e 1,3 mm de diâmetro, sendo a distância entre as agulhas de 6 mm (FONTANA et al., 1999).

O dimensionamento foi baseado na sonda de aquecimento linear descrita anteriormente, com a distância entre o fio aquecedor e o termopar diferente (cada um em uma das duas agulhas). A Equação 2.16 foi utilizada com o método inverso matemático para determinar a condutividade térmica e difusividade térmica, sendo o calor específico determinado pela relação entre elas.

A Equação 2.16 pode ser descrita como:

$$\Delta T = \frac{q}{4 \times \pi \times k} \text{Ei} \left[-\frac{r^2}{4 \times \alpha \times t} \right] \quad 0 < t \leq t_1 \quad (3.3)$$

Sendo q a taxa de calor dissipado (W.m^{-1}), t_1 o tempo de aquecimento e Ei exponencial integral. O aumento da temperatura após a fonte de calor ser desligada é dado por (Equação 3.4):

$$\Delta T = -\frac{q}{4 \times \pi \times k} \left[-\text{Ei} \left(-\frac{r^2}{4 \times \alpha \times t} \right) + \text{Ei} \left(\frac{-r^2}{4 \times \alpha \times (t - t_1)} \right) \right] \quad t > t_1 \quad (3.4)$$

As propriedades termofísicas foram determinadas pelo ajuste das séries de tempo temperatura durante o aquecimento (Equação 3.3) e durante o resfriamento (Equação 3.4).

Os valores de k e α foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados não-lineares entre os obtidos pelo modelo e os obtidos experimentalmente pelo método inverso (DECAGON, 2006).

Em ambas as sondas foram utilizadas amostras de massa de pão em formato cilíndrico (100 g de amostra e diâmetro de 3,5 cm), atendendo especificações do equipamento.

3.2.2.6 Densidade aparente

Determinada pela razão da massa obtida por medida direta e do volume da massa por deslocamento de volume em uma proveta com água destilada (RAHMAN, 1995).

3.2.3 Influência de hidrocolóides e do tempo de armazenamento congelado na massa de pão

Esta etapa foi realizada em duas partes: determinação da influência dos hidrocolóides sobre os parâmetros de fermentação e térmicos da massa após ciclo de congelamento e descongelamento até 28 dias de armazenamento congelado; e estudo da adição dos hidrocolóides nos parâmetros de fermentação, atividade de

água e textura da massa de pão após ciclo de congelamento e descongelamento até 140 dias de armazenamento congelado.

3.2.3.1 Influência da adição de goma guar e goma xantana sobre o desempenho da massa durante a fermentação (aumento de volume, características dos poros por microscopia óptica) e parâmetros térmicos

A formulação base para massa de pão foi composta de 1500 g de farinha de trigo (Lote II), mantida em refrigerador a 4°C antes do preparo, a fim de se obter uma massa com temperatura final reduzida, 45 g de fermento biológico, 15,0 g de óleo de canola, 3,0 g de DATEM, 4,5 g de polisorbato 80 e 0,3 g de ácido ascórbico. Esses ingredientes foram misturados numa masseira espiral (*VMI Montaigne*, França) por 1 min para homogenizar os ingredientes sólidos. Água foi adicionada na quantidade de 855 g (57 %) na primeira velocidade e o batimento foi conduzido durante 6 min. Em seguida, 30 g de sal foram adicionados e a massa foi batida na velocidade alta por 9 min.

As gomas guar e xantana foram adicionadas de acordo com a Tabela 3.2. Após descanso de 10 min, a massa foi dividida em pedaços de 65 g e modeladas em forma de cilindro. As temperaturas da farinha de trigo, água, ambiente e da massa ao final do batimento foram monitoradas.

Tabela 3.2 – Quantidade de hidrocolóides utilizada em cada formulação. Os valores foram baseados em estudos anteriores para pão de massa fresca (ROSELL; ROJAS; BENEDITO DE BARBER, 2001).

	Formulações			
Hidrocolóide (%) [*]	H1	H2	H3	H4
Goma xantana	-	-	0,5	0,25
Goma guar	-	0,5	-	0,25

^{*} base farinha de trigo

As peças de massas de pão (65 g em formato cilíndrico) foram congeladas em câmara climática com circulação de ar forçado, 1,5 m.s⁻¹ (-50 to +30 °C, ENITIAA, Nantes França) a -30 °C por 50 min e armazenadas em sacos plásticos em freezer doméstico horizontal (*First line*, ECB 400 EA, França) a -18 ± 0,5 °C por 28 dias. O estudo da vida de prateleira foi conduzido nos seguintes períodos: 0, 7,

14, 21 e 28 dias de armazenamento, sendo zero dias equivalente à massa fresca. A Figura 3.4 é um exemplo da curva de congelamento da massa de pão obtida por sistema de aquisição de dados SA20 (AIOP Instrumentation, França).

Figura 3.4 – Exemplo de curva da história da temperatura durante o congelamento de massa de pão (Formulação H4) e o início do armazenamento congelado.

3.2.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

Pequenas quantidades de amostras (15 a 30 mg) foram retiradas do centro do cilindro de massa ainda congelada, com auxílio de uma lima e um martelo e preparadas em um recipiente isolado (isopor) para prevenir a condensação de água na superfície dos cadinhos de alumínio padrão com tampa de 20 μL . As análises foram realizadas no DSC Q100 (TA Instruments, EUA), calibrado com metal índio (p.f. = 156,61 $^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = 28,54 \text{ J.g}^{-1}$) e um cadinho vazio foi utilizado como referência.

As amostras foram equilibradas a -20°C por 10 min, resfriadas e equilibradas por 10 min a -60°C e aquecida a $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ até 20°C , com fluxo de gás nitrogênio de 50 mL.min^{-1} para minimizar a condensação na célula de medição. O mesmo procedimento foi realizado para massas frescas e cada medida foi realizada pelo menos em duplicada.

A Figura 3.5 é um exemplo de curva de DSC obtida com o uso do programa Universal Analysis 2000 para Windows 2000/ XP v. 4.1D (TA Instruments, EUA), onde estão representadas as temperaturas de início de evento (T_{onset}), de pico

(T_{pico}), de transição vítrea (T_g) e entalpia (ΔH_f) (J.g^{-1}), que corresponde à área acima da curva.

Figura 3.5 – Exemplo de uma curva de DSC mostrando temperaturas inicial de evento (T_{onset}), pico (T_{pico}), transição vítrea e entalpia de fusão do gelo (ΔH_f) (Formulação H1, 0 dias de armazenamento).

O conteúdo total de água presente na massa de pão ($x_{\text{água}}$) foi determinado diretamente nos cadinhos de DSC. Estes foram furados e colocados em estufa (*DegriLasse*, França) a 100 °C por pelo menos 24 h. As amostras foram pesadas em balança analítica (0,01 mg).

3.2.3.1.2 Desempenho de fermentação

As massas de pão congeladas foram descongeladas em banho glicolizado criostático a 10 °C por 120 min (*Tüv*, Model 9505-BB, EUA). Amostras de massa fresca e descongelada (25 g) foram colocadas em frascos plásticos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura e estes em banho-maria a 30 °C por 120 min. O deslocamento vertical da massa foi medido com um transdutor (VRVT050/E/TM, Penny + Giles, Christchurch, Reino Unido) e a aquisição dos dados pelo sistema de aquisição (SA20, *AIOP Instrumentation*, Evry França). Foram realizadas quatro réplicas em cada experimento. A inclinação da curva da altura de deslocamento pelo

tempo foi obtida em cada amostra e indica o comportamento da taxa de fermentação, ou desenvolvimento da massa ao longo do armazenamento congelado.

A Figura 3.6 ilustra o procedimento utilizado para determinação do deslocamento de altura da massa de pão durante a fermentação.

Figura 3.6 – Análise de fermentação e desenvolvimento da massa: [a] preparação da amostra em uma caixa de isopor; [b] massa de pão em frascos plásticos; [c] descongelamento da massa em banho criostático a 10 °C; [d] aparato transdutor de deslocamento; [e] frascos plásticos em banho de água a 30 °C para controlar a fermentação da massa.

A formação de bolhas ou células de gás durante a fermentação foi verificada através de microscopia óptica: uma pequena porção de massa fresca ou congelada foi pressionada entre uma lâmina e uma lamínula, um espaçador foi utilizado para controlar a espessura da massa entre 100 e 150 μm . A lâmina foi mantida à temperatura constante em 30 °C pelo sistema elaborado com elementos de *Peltier* (Figura 3.7). As imagens foram adquiridas a cada 5 min (0 até 30 min) por uma câmera digital acoplada ao microscópio ótico DMR HC (*Leica Microsystems*, França, 10 $\times$ ocular e 10 $\times$ objetivas).

Figura 3.7 – Esquema do sistema de Peltier utilizado para manter a temperatura da amostra de massa de pão constante a 30 °C, durante a aquisição de imagens durante a fermentação.

As imagens obtidas foram tratadas e analisadas em massa fresca e congelada por 28 dias, através do programa Visilog Xpert 6.3 (Noesis, França) e a Figura 3.8 mostra os passos utilizados no tratamento das imagens. O programa permitiu o cálculo da área total das bolhas de ar.

Figura 3.8 – Etapas do tratamento da análise de imagens no programa Visilog Xpert 6.3 (Noesis, França) para massa de pão fresca, formulação 2 a 5 min do tempo de fermentação.

3.2.3.2 Estudo da adição de hidrocolóides sobre os parâmetros de fermentação e a textura da massa de pão após ciclo de congelamento e descongelamento

Foram utilizados 2500 g farinha de trigo (Lote III) mantida em refrigerador antes do preparo, a fim de se obter uma massa com temperatura final reduzida, 25 g de gordura vegetal (ou óleo de canola para Formulação H'5), 75 g de fermento fresco prensado, 5 g de DATEM, 7,5 g de PS 80, 0,5 g de ácido ascórbico, 0,05 g de alfa amilase e os hidrocolóides foram misturados em uma masseira espiral

(Supremax AL-25IM, Brasil) por 30 s para homogeneizar os ingredientes secos. Água na quantidade de 1500 g foi adicionada na velocidade baixa e a massa foi misturada por 4,5 min. Após esta etapa, 50 g de sal foram adicionados e a massa foi batida em velocidade alta por 17 min. As quantidades das gomas guar e xantana foram adicionadas conforme apresentado na Tabela 3.2, além da formulação H'5, equivalente a H'1 porém com a substituição da gordura vegetal pelo óleo de canola. A massa foi dividida em pedaços de 60-65 g e modelada no formato cilíndrico (Modeladora Supremax MC-50, Brasil) e as temperaturas foram monitoradas. Para diferenciar as formulações com óleo de canola da etapa anterior, elas foram identificadas como: H'1, H'2, H'3 e H'4.

As amostras foram congeladas em câmara climática com circulação de ar forçado TCC 7034 (*TIRA CLIMA*, Alemanha) a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 min e armazenadas em sacos plásticos em freezer doméstico a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*Eletrolux*, Brasil) por até 140 dias. Análises de desenvolvimento da massa e produção de gás durante a fermentação, realizadas no reofermentômetro; parâmetros de textura obtidos no texturômetro TA-XT2i (*SMS*, Reino Unido); conteúdo de água e atividade de água das massas foram conduzidos nos seguintes períodos: massa fresca e 0, 7, 35, 70, 105 e 140 dias de armazenamento congelado.

O conteúdo de água ($x_{\text{água}}$) foi determinado em duas etapas: a primeira em temperatura ambiente e a segunda a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, de acordo com o método AACC 44-15A (1995).

3.2.3.2.1 Atividade de água

Análises realizadas no equipamento Aqualab Series 3TE (Decagon Devices, EUA) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3.2.2 Textura

Análise da resistência à extensão (R) e extensibilidade (e) da massa através do texturômetro TA-XT2i e acessório A/KIE (*SMS*, Reino Unido) com modificações. O tempo de repouso na forma de teflon foi de 20 min em estufa a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*Fanen*, Brasil).

Os testes foram realizados no modo “*measure force in tension*” sob as seguintes condições: velocidade do pré-teste: $2,0\text{ mm.s}^{-1}$; velocidade do teste: $3,3\text{ mm.s}^{-1}$; velocidade do pós-teste: $10,0\text{ mm.s}^{-1}$; distância: 75 mm (distância em

que o “probe” é deslocado); auto – 5 g. Na curva força-distância gerada, a força máxima corresponde à resistência à extensão (N) e a distância para quebrar a massa corresponde a extensibilidade da massa (mm) (SMS, 1995).

3.2.3.2.3 Produção de gás, permeabilidade da massa, volume e tolerância durante a fermentação

As amostras de 250 g de massa descongelada, mantida em refrigerador doméstico (Bosch, Brasil) a 10 °C por 3 h, foram colocadas no cesto do equipamento, com temperatura controlada (30 °C) por mais três horas.

A Figura 3.9 é um exemplo de curva de desenvolvimento da massa obtida a partir de dados fornecidos em intervalos de tempo por um sensor óptico, onde H_m é a altura máxima atingida pela massa e T_1 o tempo correspondente, o parâmetro h refere-se à altura da massa no final do ensaio. O coeficiente de enfraquecimento da massa é dado pela relação $(H_m - h) / H_m$ (CHOPIN, 2001).

Figura 3.9 – Exemplo de curva do desenvolvimento da massa obtida no reofermentômetro (CHOPIN, 2001).

A Figura 3.10 mostra uma curva de geração de CO_2 obtida através da conversão de ciclos de medida de pressão realizada por um circuito pneumático, através da qual é possível determinar a quantidade de gás total produzido e a quantidade retida pela massa, onde altura relativa à pressão máxima (H_m'), seu respectivo tempo (T_1') e o tempo no qual ocorre a separação das curvas de pressão de ciclo indireto e direto (T_x) são obtidos. O volume retido e o volume total de CO_2 são obtidos respectivamente através das áreas sob as curvas do ciclo indireto e

direto. O coeficiente de retenção (R%) foi obtido da relação entre volume retido e volume total.

Figura 3.10 – Exemplo de geração de gás carbônico da massa obtida no reofermentômetro (CHOPIN, 2001).

Os resultados do tempo para atingir o pico de desenvolvimento da massa dado por T1 e o coeficiente de enfraquecimento da massa, $(H_m - h) / H_m$, indicam o tempo para a massa ser trabalhada. Hm está associado ao volume do pão e T1 à atividade do fermento.

3.3 Análise dos resultados

Os dados obtidos nos experimentos foram analisados através de análise de variância (ANOVA), teste de médias de Tukey e análise de regressão para verificar a influência dos principais componentes ou fatores e foram gerados modelos para as propriedades estudadas no programa STATGRAPHICS PLUS v 1.4 para Windows (*Manugistics*) e Microsoft® Excel 2002 (*Microsoft*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da Farinha de Trigo

Na Tabela 4.1 estão descritos os resultados das análises dos lotes de farinha de trigo utilizados para elaboração das massas de pão, segundo os métodos descritos no capítulo anterior.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos nas análises de caracterização dos lotes de farinha de trigo empregados na elaboração das massas nos experimentos.

Farinha de trigo		Lote I	Lote II	Lote III
Origem		Moinho Pacífico	Moulin Soufflé	Moinho Pacífico
Umidade	AACC 44-15A (1995) NF ISO 712	13,62 ± 0,24	14,9 ± 0,16	12,90 ± 0,31
Cinzas (b.s.)	AACC 08-03 (1995) NF V03720	0,60 ± 0,01	0,59	0,65 ± 0,02
Proteína (b.s.)	AACC 46-13 (1995) NF V03050	10,1 ± 0,1	11,4 ± 0,3	
“Falling number”	ICC 107/1 (1995) (s) NF V03703	459 ± 5	422 ± 26	364
Farinografia AACC 82-23 (1995)				
Absorção (%)		64,6 ± 0,1		61,5
Tempo de desenvolvimento (min)		10,5 ± 0,7		19,6
Índice de tolerância à mistura (UF)		18 ± 4		20
Estabilidade (min)		19		>20
Extensografia AACC 54-10 (1995)				
Absorção salina (%)		62,2 ± 0,1		
<u>90 min</u>				
Resistência (UE)		398 ± 4		
Resistência Máxima (UE)		579 ± 16		
Extensibilidade (mm)		153 ± 13		
Alveografia NF ISO 5530-4				
Pressão máxima <i>P</i> (mmH ₂ O)			81,4 ± 3,3	170
Energia para deformação <i>W</i> (10 ⁻⁴ J)			290 ± 15	205
Relação <i>P/L</i>			0,8 ± 0,0	6,8

NF = Padrão francês

Segundo Pizzinatto (1997), pães produzidos de farinhas com valores de “Falling number” superiores a 300 s, apresentarão volume reduzido e miolo seco:

para que isso não ocorra é necessário corrigir a atividade diastásica adicionando enzima alfa-amilase de acordo com atividade presente na farinha de trigo e recomendação do fabricante da enzima. A enzima presente naturalmente no trigo é parcialmente perdida no seu beneficiamento e a baixa atividade implicará em uma menor conversão do amido em açúcares, substrato para as leveduras.

Segundo os padrões franceses, a farinha de trigo indicada para massas congeladas deve apresentar as seguintes características: conteúdo de cinzas 0,55 %, proteínas 12-12,5 %, e parâmetros alveográficos $W = 200$ a 250×10^{-4} J, $P/L = 0,7$ a 1 e “*Falling number*”, 280 a 300 s (GUINET, s.d.).

Em relação aos resultados obtidos da análise farinográfica, farinhas que apresentam absorção > 58 %, tempo de desenvolvimento > 10 min, estabilidade > 15 min e Índice de Tolerância à Mistura < 10, são consideradas farinhas “muito fortes” numa escala que contém as categorias fraca, média, forte e muito forte. Quanto a extensografia, uma farinha é considerada forte quando apresenta valores de resistência > 560 U.E., resistência máxima > 840 U.E. e extensibilidade > 155 mm (Tabela 4.1).

Sendo assim, as farinhas dos Lotes I e III foram classificadas como “muito fortes”, geralmente destinadas ao uso em mesclas, principalmente com outras mais fracas. A farinha do Lote III apresentou um valor de P/L bastante elevado em relação ao desejado para massas congeladas e esse desvio foi contornado com um maior tempo de batimento. Além disso, a farinha do Lote II apresentou um valor superior a 250×10^{-4} J para a energia de deformação, o que não comprometeu a qualidade das massas, uma vez que os demais parâmetros estavam dentro dos padrões. Todos os lotes de farinha de trigo apresentaram “*Falling number*” maior que 300 s, indicando a necessidade do uso da enzima alfa-amilase.

4.2 Propriedades termofísicas

4.2.1 Calor específico aparente, entalpia de fusão, conteúdo de água não congelável e fração de gelo

A Tabela 4.2 mostra os resultados de conteúdo inicial de água; temperatura inicial de congelamento, entalpia de fusão, fração de gelo e de água não congelável obtidos das curvas de DSC; temperatura inicial e tempo total de congelamento, obtidos das curvas da história de temperatura e; temperatura inicial de congelamento calculada pela atividade de água, das massas F1, F2 e F3, conforme os métodos descritos no capítulo anterior.

Como esperado, o conteúdo total de água medido por gravimetria foi significativamente diferente ($p \leq 0,05$) entre as formulações, no entanto, apenas as formulações F1 e F3 apresentaram valores significativamente diferentes para a entalpia de fusão do gelo. A diferença mínima significativa (DMS) para o conteúdo de água foi bastante inferior se comparada com a da entalpia de fusão, devido à sensibilidade do equipamento DSC e à necessidade de produzir uma massa para cada corrida. Os valores obtidos neste trabalho para entalpia de fusão são, no entanto, comparáveis aos relatados por Matuda et al. (2005), de 86 J.g^{-1} a 89 J.g^{-1} para massas com conteúdo de água similar ($0,44 \text{ kg/ kg}$ de produto).

Tabela 4.2 – Conteúdo total de água ($x_{\text{água}}$) medida por gravimetria; entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura inicial de congelamento (T_f), fração de gelo (x_{gelo}), fração de água não congelável ($x_{\text{água não congelável}}$) obtidas das curvas de DSC; temperatura inicial de congelamento (T_f) e tempo total (t_f) obtidos das curvas de tempo-temperatura e atividade de água (a_w) e temperatura inicial de congelamento (T_f) calculada da a_w em função do conteúdo inicial de água das massas.

Propriedade	F1	F2	F3	Tukey 5% ^{**}
$x_{\text{água}}$ 105 °C (g/ g produto)	0,422 ^a	0,433 ^b	0,443 ^c	0,002
DSC				
ΔH_f (kJ.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	80,55 ^a	85,60 ^{ab}	90,23 ^b	5,20
T_f (°C) ^{***}	-5,27 ^a	-4,18 ^a	-4,43 ^a	1,50
x_{gelo} (g/ g produto)	0,243 ^a	0,261 ^b	0,272 ^c	0,007
$x_{\text{água não congelável}}$ (g/ g produto)	0,180 ^a	0,172 ^{ab}	0,171 ^b	0,006
Curva tempo-temperatura				
T_f (°C)	-4,2	-3,4	-3,5	-
t_f (min) ^{****}	279	309	284	-
Atividade de água				
a_w	0,949 ^a	0,950 ^a	0,952 ^a	0,008
T_f (°C)	-5,26 ^a	-5,23 ^a	-5,02 ^a	0,78

*Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente ($p > 0,05$).

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

***Temperatura inicial de congelamento (T_f) equivalente a T_{onset} .

****Tempo para atingir -18 °C no centro geométrico do produto.

Observa-se que quanto maior o conteúdo de água, maior a entalpia de fusão e conseqüentemente maior a fração de gelo formada (Equação 2.41). Quando a fração de gelo total é subtraída do conteúdo inicial de água pela Equação 2.42, obtêm-se valores da água não congelável. A água não congelável variou de 0,171 kg/ kg de produto para F3 a 0,180 kg/ kg de produto para F1. Valores levemente superiores aos encontrados por Matuda et al. (2005) e Laaksonen e Roos (2000), diferença que pode ser atribuída à composição das massas de pão e às diferenças nos procedimentos de análise.

Segundo Chen (1987), valores de atividade de água calculados a partir de expressões termodinâmicas concordam com dados experimentais determinados em higrômetro elétrico à temperatura ambiente, para sistemas com até 40 % de sólidos totais. Em qualquer sistema de equilíbrio, independentemente se envolve transição de fase, todo o equilíbrio é mantido numa pequena região, pela igualdade do

potencial químico do solvente. Aceitando este princípio, a equação de depressão do ponto de congelamento (Equação 2.3) pode ser aplicada para alimentos ou sistemas biológicos acima ou abaixo da temperatura de congelamento.

Czuchajowska, Pomeranz e Jeffers (1989) determinaram a atividade de água e o conteúdo de água em massas e pães com diferentes quantidades de água (absorção ótima, + 3 % e - 3 %). A diferença significativa do conteúdo de água (45,15 a 48,43 %) não foi diretamente relacionada à atividade de água (0,988 a 0,958).

O mesmo comportamento em relação ao conteúdo e à atividade de água não foi observado neste estudo, ou seja, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) para atividade de água obtida experimentalmente, portanto a temperatura inicial de congelamento calculada através da Equação 2.3, também não foi significativamente diferente entre as formulações estudadas ($T_f = -5,2\text{ °C}$ a $-5,0\text{ °C}$).

Resultados similares foram obtidos das curvas de DSC e das curvas de congelamento. A temperatura inicial de congelamento também não foi influenciada por diferentes conteúdos de água (de $-5,3\text{ °C}$ a $-4,2\text{ °C}$). Importante ressaltar que a diferença entre os valores da temperatura inicial de congelamento, conforme o método empregado foi de até $1,5\text{ °C}$.

De acordo com Wang e Kolbe (1991), essa diferença, obtida por diferentes métodos, pode ser atribuída ao posicionamento do termopar na amostra cilíndrica de massa de pão, ao tempo de resposta do termopar e à extrapolação de fragmentos da curva de tempo-temperatura. Entretanto, na curva de congelamento, os dados são rapidamente e facilmente obtidos.

Não foi observada temperatura de transição vítrea ($\sim -30\text{ °C}$) nas curvas de DSC na taxa de aquecimento utilizada, indicada na literatura para observação de transições de segunda ordem. Este fato pode ser atribuído à sensibilidade do equipamento (LAAKSONEN; ROOS, 2000).

Na Figura 4.1 é mostrada a variação do calor específico calculado pela Equação 2.39, em função da temperatura, para todos os experimentos. Análise de variância aplicada aos resultados indicou que o calor específico aparente ($c_{p,app}$) não foi influenciado significativamente ($p > 0,05$) em função da quantidade de água, para todas as formulações, ou seja, no intervalo de quantidade de água investigada, o

valor do calor específico aparente da massa de pão não muda a uma mesma temperatura.

Entretanto, observa-se uma maior variação do calor específico aparente no intervalo entre $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, que corresponde ao intervalo da entalpia de fusão do gelo presente na massa de pão.

Figura 4.1 – Calor específico aparente (cp_{app}) obtidos das curva de DSC de massa de pão com diferentes conteúdos de água (o F1: 0,422 g água/ g produto; x F2: 0,433 g água/ g produto; Δ F3: 0,443 g água/ g produto) antes da correção dinâmica.

Na Figura 4.2, observa-se o deslocamento da curva do calor específico aparente em relação à temperatura, após aplicar a correção de primeira ordem, descrita pela Equação 2.40 proposta por Wang e Kolbe (1991), para a formulação F1. A temperatura de pico (T_{pico}) das curvas de dados originais foi considerada como a temperatura inicial de congelamento (T_f) e o formato das curvas obtidas foi semelhante ao apresentado na literatura para massa de pão (LIND, 1991).

Figura 4.2 – Calor específico aparente (cp_{app}) em função da temperatura obtido das curvas de DSC antes e após correção dinâmica de Wang e Kolbe (1991) para formulação F1.

Para os dados de calor específico corrigidos foram ajustados três modelos preditivos: Aditivo (COGNÉ et al., 2003), Chen (1985a) e Schwartzberg (1976) apresentados na Tabela 2.4 e foi usado o valor médio dos dados de calor específico para todas as formulações, uma vez que não apresentaram diferença significativa em relação ao conteúdo de água (Figura 4.1).

A razão entre a fração mássica de sólidos e o peso molecular efetivo ($x_{sólidos}/M_{sólidos}$), presente nos modelos mencionados, foi calculada de acordo com o proposto por Heldman (1974 apud BOONSUPTHIP; HELDMAN, 2007) (Equação 2.51) e o $cp_{sólidos}$ foi calculado pela subtração entre o calor específico da massa de pão e o da água de acordo com o modelo aditivo, ambos em temperatura superior a zero. O valor encontrado de $1,582 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ foi maior que o calculado de $1,163 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ pela Equação 2.47 proposta por Polak (BAIK et al., 2001).

A fração de gelo necessária para o ajuste do modelo aditivo foi calculada a partir dos modelos de Raoult e Milles (Tabela 2.5), sendo que no modelo de Raoult a fração de água ligada é considerada.

Na Figura 4.3 observam-se os dados experimentais do calor específico aparente em função da temperatura, em comparação aos obtidos do ajuste dos modelos acima mencionados.

Figura 4.3 – Valores de calor específico aparente ($c_{p,app}$) de massa de pão [0,433 g água/ g produto] obtidos experimentalmente Δ e os obtidos a partir do ajuste dos modelos: $\times$ Aditivo (Raoult), $\diamond$ Aditivo (Milles), $*$ Chen, $\circ$ Schwartzberg.

O ajuste obtido a partir da regressão não linear, estimada pelo modelo de Marquardt, mostrou boa correlação entre os dados experimentais e os calculados através das equações preditivas em função do conteúdo de água a temperaturas inferiores à inicial de congelamento (T_f). Os melhores coeficientes de correlação ajustados (R^2_{aj} de 89 %) foram obtidos nos modelos de Chen e de Schwartzberg, enquanto que para modelo aditivo, considerando o cálculo da fração de gelo, pela equação de Milles, o valor obtido para R^2_{aj} foi 88 %.

A Figura 4.4 apresenta a correlação entre os dados experimentais e os obtidos dos modelos preditivos para o calor específico aparente da massa de pão. Os valores de calor específico aparente superiores a $15 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ apresentaram desvios maiores, pois trata-se de uma região crítica relacionada ao evento de fusão. Em temperaturas acima da temperatura inicial de congelamento ($T_f = -5,2 \text{ °C}$ a $-5,0 \text{ °C}$), não foi obtida boa correlação, o que pode ser explicado pelo fato de que os

valores preditos de cp_{app} foram calculados somente em função da fração de água, que de acordo com a análise de variância, não apresentou diferença significativa.

Figura 4.4 – Valores obtidos experimentalmente do calor específico aparente da massa de pão em comparação aos preditos por diferentes modelos: $\diamond$ Aditivo (Raoult), $\circ$ Aditivo (Milles), $\times$ Chen e $\triangle$ Schwartzberg (linha sólida a 45°) e entre $\pm 5 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ (linha pontilhada).

Os valores para fração de gelo obtidos dos ajustes dos modelos (Tabela 2.5) foram calculados a partir dos valores médios do conteúdo de água das massas de pão estudadas para cada formulação e estão apresentados na Figura 4.5.

A fração de gelo experimental em função da temperatura foi determinada pela metodologia proposta por Cogné et al. (2003), a partir da entalpia obtida da integral da curva do calor específico na mudança de fase, com a extrapolação da reta em temperaturas superiores à de fusão do produto, subtraindo a entalpia extrapolada da experimental.

Em relação aos modelos propostos na literatura, o de Miles (1974) apresentou um conteúdo final de fração de gelo (-40°C) bastante elevado em relação aos dados experimentais e aos demais modelos. Este desvio está relacionado à fração de água não congelável que não é considerada neste modelo.

Os modelos de Chen (1985) e de Heldman (1974), baseados na lei de Raoult, apresentaram aproximadamente a mesma fração de gelo a -40°C . Entretanto,

observa-se que o formato da curva não segue um mesmo padrão devido à temperatura inicial de congelamento utilizada ser baseada em dados experimentais de atividade de água (a_w).

Apesar da temperatura inicial de congelamento apresentar resultado semelhante nos diferentes métodos de determinação, é válido notar que para $a_w > 0,950$, as considerações de Raoult ficam comprometidas e conseqüentemente os modelos para fração de gelo apresentam-se bastante diferentes dos dados experimentais.

Figura 4.5 – Dados experimentais e preditos (Heldman, Chen e Miles) de fração mássica de gelo em função da temperatura, para massa de pão com 0,43 g de água/ g produto de conteúdo de água.

4.2.1.1 Temperatura inicial de congelamento

O calor específico da água deionizada foi determinado em diferentes taxas de aquecimento (0,5, 1,0, 2,0 e 5,0 °C.min⁻¹) e como mostra a Tabela 4.3, valores da temperatura inicial do pico (T_{onset}) foram próximas em todas as taxas, enquanto que as temperaturas de pico (T_{pico}) e a do final do pico (T_{endset}) aumentaram conforme o aumento da taxa.

O DSC tem sido bastante utilizado para determinação da temperatura inicial de congelamento. Segundo Bhatnagar et al. (2005) tanto a T_{pico} quanto T_{endset} podem representar a temperatura de inicial de congelamento, porém poucos trabalhos justificam a escolha entre T_{pico} e T_{endset} . Segundo os autores, quanto mais a taxa de aquecimento se aproximar de 0 °C.min⁻¹, mais a T_{pico} ou a T_{endset} se aproximará da temperatura real como determinada por métodos não dinâmicos (Figura 4.6).

O modelo obtido para T_{onset} não segue o mesmo comportamento das demais temperaturas, pois representa o final do evento de cristalização ou inicial de fusão, informação de pouco interesse.

Tabela 4.3 – Entalpia de fusão, T_{onset} , T_{pico} e T_{endset} determinados a partir das curvas obtidas da análise de DSC para água deionizada.

Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	ΔH_F (kJ.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)
0,5	403,12	-0,3	1,5	3,6
1,0	418,22	-0,1	2,4	5,2
2,0	415,32	0,1	3,4	7,7
5,0	374,11	1,2	5,4	12,8

Observa-se que os valores obtidos para a entalpia de fusão da água estão acima do valor conhecido (334 kJ.kg⁻¹.°C⁻¹) provavelmente devido à calibração do equipamento.

[a]

[b]

Figura 4.6 – [a] Calor específico aparente da água deionizada obtido das curvas de DSC em diferentes taxas de aquecimento; [b] Temperaturas de pico, “onset” e “endset” da água deionizada em relação à taxa de aquecimento.

Na Tabela 4.4 estão mostrados os resultados obtidos em estudo realizado de modo similar, para massa de pão contendo 45,3 % de água. Com exceção da T_{onset} , as demais temperaturas apresentaram comportamento semelhante a da água. Entretanto as equações preditivas obtidas de regressão, para temperaturas e taxas de aquecimento apresentaram coeficientes de correlação inferiores quando comparados com os da água. Se as temperaturas T_{pico} e T_{endset} forem consideradas como temperatura inicial de congelamento, pelos motivos mencionados anteriormente, seus valores serão de $-2,7$ e $-2,1$ °C respectivamente (Figura 4.7).

O valor obtido para T_{pico} se aproxima ao encontrado pela curva de tempo-temperatura, porém é superior à calculada a partir da atividade de água (Tabela 4.4), indicando que a lei de Raoult pode não ser válida para o alimento estudado ($a_w < 0,950$; Tabela 4.2).

Tabela 4.4 – Entalpia de fusão, T_{onset} , T_{pico} e T_{endset} determinados a partir das curvas obtidas na análise de DSC para a massa de pão com conteúdo de água de 0,453 g/ g de produto à diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento	$X_{\text{água}}$	atividade de água (25 °C)		ΔH_F	T_{onset}	T_{pico}	T_{endset}
(°C.min ⁻¹)	(g/ g produto)	a_w	T_f (°C)	(kJ.kg ⁻¹ .°C ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)
0,5	0,453	0,946	-5,6	100,2 ± 0,9	-7,2 ± 0,1	-2,4 ± 0,0	-1,3 ± 0,1
1,0				100,0	-7,4	-2,0	-0,6
2,0				106 ± 0,9	-7,8 ± 0,2	-1,6 ± 0,2	1,0 ± 0,6
5,0				104,4	-8,0	-0,4	5,7

Apesar da atividade de água e as curvas obtidas do DSC, tem sido classicamente utilizadas, por diversos pesquisadores, para a determinação da temperatura inicial de congelamento (CHEN, 1987; CZUCHAJOWSKA; POMERANZ; JEFFERS, 1989; COGNÉ et al., 2003; TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997; FASINA, 2005; NGADI; CHINNAN; MALLIKARJUNAN, 2003; HAMDAMI; MONTEAU; LE BAIL, 2004), não há um consenso sobre qual método fornece o valor mais próximo da temperatura inicial de congelamento. Entretanto, é interessante observar que neste trabalho, diferentes conteúdos de água na massa de pão, não influenciaram a temperatura inicial de congelamento, desde que obtida às mesmas condições, como mostrado na Tabela 4.2.

Uma possível explicação é que a medida da atividade de água é conduzida à temperatura ambiente e adota-se como hipótese que ela não varia com a temperatura até a formação do primeiro cristal de gelo (hipótese de solução ideal dada pela Lei de Raoult). No entanto, o DSC permitiu a observação direta do fenômeno e o início do congelamento na massa de pão ocorreu em torno de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), de forma que, a hipótese adotada para calcular a temperatura inicial de congelamento a partir da atividade de água pode não ser válida para o material estudado.

Não foram ajustados modelos de calor específico aparente e fração de gelo aos dados obtidos nas análises de DSC para massa de pão nesta etapa do estudo, devido a uma distorção observada na determinação de entalpia de fusão (Tabela 4.3) e do calor específico, em temperatura superior a inicial de congelamento, que apresentou valores maiores aos conhecidos para água pura e conseqüentemente para a massa de pão. Porém, foi possível observar o comportamento das temperaturas em relação à taxa de aquecimento.

[a]

[b]

Figura 4.7 – [a] Calor específico aparente da massa de pão contendo 45,32 % de água, determinado no DSC às diferentes taxas de aquecimento. [b] Temperaturas de pico, “onset” e “endset” da massa de pão em relação à taxa de aquecimento.

4.2.2 Condutividade térmica e difusividade térmica aparentes

A condutividade térmica e a difusividade térmica aparentes foram determinadas pelo método transiente de sonda de aquecimento linear.

Para o cálculo dos modelos preditivos, os carboidratos foram considerados como sólidos, uma vez que são os componentes presentes em maior quantidade, procedimento adotado por outros autores (HAMDAMI et al., 2004; JURY et al., 2007).

4.2.2.1 Condutividade térmica aparente medida através da sonda de aquecimento linear construída

Duas sondas foram construídas de acordo com a descrição no item 3.2.2.5 e os parâmetros de calibração foram determinados após a realização de testes preliminares com glicerina P.A. e gel de ágar em diferentes taxas de aquecimento. A taxa que apresentou o melhor resultado foi de $8,1 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}$ com glicerina P.A., a temperatura de $20,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. As aquisições de temperatura no interior da sonda e em um ponto próximo, distante a 1 mm e com o termopar externo posicionado na mesma altura do interno, foram realizadas e exemplos de curvas estão apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9.

Figura 4.8 – Exemplo de curvas da variação da temperatura em relação ao tempo de aquecimento registrada pela sonda A, construída no laboratório, da glicerina P.A., aquecida à taxa de $8,1 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}$ no interior, em um ponto próximo da sonda e ambiente.

O fator de correção (FC) foi determinado, conforme proposto por Van der Held e Van Drunen (1949 apud RAHMAN, 1995), pelo deslocamento do tempo que é subtraído do tempo de observação para corrigir o efeito do diâmetro da sonda e da resistência à transferência de calor entre a sonda e a amostra (RAHMAN; 1995). Este efeito se deve à resistência à transferência de calor do revestimento do fio aquecedor utilizado. O fator de correção, considerando o trecho em que a temperatura se manteve constante, foi determinado em 10 a 15 s (Figura 4.9).

Figura 4.9 – Exemplo de curvas do aumento da temperatura em relação ao tempo de aquecimento registrado pela sonda A para a glicerina p.a., quando aquecida a uma taxa de $8,1 \pm 0,1 \text{ W.m}^{-1}$ em um ponto próximo a sonda com e sem o fator de correção proposto por Van der Held e Van Drunen (1949).

Para cada sonda foram feitas cinco aquisições e os melhores resultados foram obtidos do registro da variação da temperatura no ponto próximo a sonda, calculados pela Equação 2.20 para diferentes intervalos de tempo. Para a sonda A o intervalo de aquisição estabelecido foi de 22 a 40 s e para sonda B entre 30 e 60 s (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Dados de calibração obtidos das sondas de aquecimento linear construídas, com Glicerina P.A. comparados com os da literatura (k_{lit}), nos intervalos de tempo considerados para o cálculo dos valores experimentais (k_{exp}).

Próximo						
	k_{lit} (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	k_{exp} (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	k_{lit}/k_{exp}	T (°C)	FC inicial (s)	Intervalo (s)
Sonda A		0,267 ± 0,005	0,93			22 a 40
Sonda B	0,285	0,320 ± 0,016	1,12	20,1	10	30 a 50
		0,295 ± 0,010	1,03			30 a 60

Interno						
	k_{lit} (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	k_{exp} (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	k_{lit}/k_{exp}	T (°C)	FC inicial (s)	Intervalo (s)
Sonda A		0,235 ± 0,017	0,82			2,4 a 20
Sonda B	0,285	0,249 ± 0,024	0,87	20,1	10	2 a 20

Nos ensaios com as três formulações de massa de pão, descritas na Tabela 3.1, conduzidos a 25, 15, 5, -15, -25, -35 e -50 °C, as duas sondas calibradas (A e B) foram utilizadas. Para cada temperatura, cinco medidas da variação da temperatura foram adquiridas do interior da sonda, em um ponto próximo e no ambiente, adotando o mesmo procedimento dos ensaios de calibração, porém para o tratamento de dados e cálculo da condutividade térmica aparente, foram consideradas somente as medidas obtidas no ponto próximo a sonda por apresentarem resultados mais coerentes para calibração.

Como pode ser observado na Tabela 4.6, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) no conteúdo de água das formulações FI e FII, portanto como são formulações com composição semelhante, espera-se que os valores respectivos da condutividade térmica aparente sejam também semelhantes, uma vez que os demais componentes da massa foram os mesmos.

Tabela 4.6 – Conteúdo de água das massas de pão (conforme Tabela 3.1) utilizadas para determinar condutividade térmica e densidade aparentes.

Formulação	Conteúdo de água (g água/ g produto)
FI	0,450 ^b
FII	0,450 ^b
FIII	0,437 ^a
Tukey 5% ^{**}	0,001

^aTukey 5% corresponde à diferença mínima significativa (DMS).

A Figura 4.10 apresenta os resultados obtidos nos ensaios corrigidos pelo FC e pela razão k_{lit}/k_{exp} obtida da calibração das sondas. Dos valores obtidos da condutividade térmica aparente para as formulações, observou-se um leve declínio no intervalo entre -50 a -25 °C e um valor constante entre 15 a 25 °C, conforme relatado pela literatura (COGNÉ et al., 2003; RESENDE; SILVEIRA Jr., 2002; TOCCI; FLORES; MASCHERONI, 1997; KARUNAKAR; MISHRA; BANDYOPADHYAY, 1998; HAMDAMI; MONTEAU; LeBAIL, 2004). O intervalo de temperatura próximo ao evento de fusão do gelo é crítico para a determinação da condutividade térmica aparente, através do método utilizado, pois pode ocorrer descongelamento local, causado pelo fluxo de calor entre a sonda e o alimento, ou ainda pela heterogeneidade da amostra no local da medida (COGNÉ et al., 2003).

A sonda B apresentou maior uniformidade nos resultados acima de 10 °C. Porém, como pode ser observado, a condutividade térmica da massa de pão em temperaturas acima e abaixo da temperatura inicial de congelamento não apresentaram grandes diferenças como era esperado para alimentos. Os resultados obtidos nesta etapa pouco corresponderam aos encontrados em literatura para massa de pão (RASK, 1989; LIND, 1991).

Após vários estudos realizados, porém sem sucesso para solucionar a causa do problema (projeto da sonda, posicionamento na amostra ou tratamento de dados na escolha do melhor trecho da curva de temperatura pelo tempo de aquecimento da sonda), optou-se por dar continuidade ao trabalho utilizando uma sonda comercial de menores dimensões.

[a]

[b]

Figura 4.10 – Condutividade térmica aparente das massas de pão com diferentes conteúdos de água (conforme Tabela 3.1), em diferentes temperaturas: [a] sonda A e [b] sonda B.

4.2.2.2 Sonda de aquecimento linear (KD2Pro)

O sistema de aquisição de dados KD 2Pro (Decagon, EUA) para a determinação da condutividade térmica possui duas sondas: KS-1 (uma agulha contendo fio aquecedor e termopar) e SH-1 (duas agulhas, uma contendo o fio aquecedor e a outra o termopar) que foram utilizadas simultaneamente. Ambas sondas apresentam precisão de $\pm 5 \%$ para valores de condutividade térmica entre $0,2$ a $2 \text{ W. m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e $\pm 0,01 \%$ para valores entre $0,02$ a $0,2 \text{ W. m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

O conteúdo de água das massas de pão utilizadas para a determinação da condutividade térmica com a sonda comercial também não apresentou diferença significativa para FI e FII (Tabela 4.7). A calibração das sondas foi verificada em ensaios com os respectivos padrões.

Tabela 4.7 – Conteúdo de água das massas de pão (conforme Tabela 3.1) utilizadas para determinar condutividade térmica (através do sistema KD2 Pro) e densidade aparentes.

Formulação	Conteúdo de água (g água/ g produto)
FI	0,443 ^b
FII	0,444 ^b
FIII	0,437 ^a
Tukey 5%*	0,003

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

Utilizando a sonda KS -1, um aumento na temperatura até 30 s seguido do retorno rápido a temperatura inicial, foi observado. Assim para assegurar o retorno às condições iniciais, ou seja, a dissipação de gradientes de calor na amostra, cada nova aquisição foi realizada após 15 min de espera. A potência utilizada foi de $0,74 \pm 0,02 \text{ W.m}^{-1}$ e a corrente de 0,027 A. O cálculo da condutividade térmica aparente foi realizado pela Equação 2.20, onde a inclinação da curva de temperatura pelo Ln do tempo é dada por $(T-T_0)/\ln(t/t_0)$ (Figura 4.11).

Figura 4.11 – Exemplo de curvas do aumento da temperatura pelo tempo de aquisição da massa de pão e as correspondentes curvas da temperatura pelo Ln de tempo, adquiridas com a sonda KS-1, para determinação da condutividade térmica.

Na Figura 4.12, nota-se que nas temperaturas inferiores a do descongelamento da massa, os valores variaram de acordo com o conteúdo de água presente, ou seja, a condutividade térmica aparente das massas aumentou com o aumento do conteúdo de água, fato que pode ser explicado pela condutividade térmica do gelo puro ser aproximadamente quatro vezes maior que o da água pura. O método utilizado na determinação da condutividade térmica foi mais sensível em relação aos diferentes conteúdos de água presentes nas amostras, quando comparado ao de determinação conteúdo de água por estufa.

Para temperaturas acima de zero, o mesmo comportamento foi pouco observado, permanecendo seu valor praticamente constante (COGNÉ et al., 2003).

Figura 4.12 – Condutividade térmica aparente da massa de pão com diferentes conteúdos de água, em função da temperatura, determinada através da sonda KS-1.

Com a sonda SH-1, introduzidas nas massas de pão, um aumento da temperatura até 40 e 60 s dependendo da temperatura inicial da amostra, foi observado. E para assegurar o retorno às condições iniciais, cada nova aquisição foi realizada após 15 minutos de espera. A potência utilizada foi de 21 a 23 W.m^{-1} e a corrente de 0,15 A. O cálculo da condutividade térmica foi realizado pela Equação 2.20 (Figura 4.13).

Figura 4.13 – Exemplo de curvas da temperatura pelo tempo de aquisição e respectivas curvas da temperatura pelo Ln de tempo, obtidas com a sonda de duas agulhas (SH-1), para a determinação da condutividade térmica da massa de pão.

Nota-se na Figura 4.13, que para a sonda de duas agulhas SH-1, o tempo para atingir o pico de temperatura foi maior que os obtidos para a sonda KS-1, simples agulha, devido à distância entre o ponto de aquecimento e o de leitura e também à resistência do material.

Na Figura 4.14, um pico em torno de -15°C foi observado, assim como nos experimentos realizados com a sonda construída, o que pode ser justificado pelo intervalo de temperatura estar próximo ao evento de fusão local causado pelo fluxo de calor entre a sonda e o alimento (COGNÉ et al., 2003).

Figura 4.14 – Condutividade térmica de massa de pão com diferentes conteúdos de água, determinada através da sonda KS-1.

O principal fator que afeta a condutividade térmica em massa de pão é a temperatura, devido a sua forte influência na fração de gelo presente no alimento (COGNÉ et al., 2003). Dados da fração de gelo ao longo do congelamento ou descongelamento, obtidos de modelos propostos na literatura, foram utilizados para calcular equações preditivas para condutividade térmica. Na Figura 4.15, observa-se que entre os modelos empregados, o paralelo foi o que apresentou valores super estimados para temperaturas inferiores a temperatura inicial de congelamento, enquanto que para os modelos série e Maxwell Eucken, os valores foram sub estimados para as mesmas temperaturas. Para temperaturas acima de zero, os dados experimentais apresentaram ótimo ajuste em relação aos calculados por qualquer um dos modelos preditivos empregados.

O modelo de Maxwell Eucken foi calculado conforme metodologia proposta por Hamdami et al. (2004), porém em dois passos ao invés de três. No primeiro passo a água foi considerada a fase contínua e o gelo a descontínua, e no segundo passo os sólidos foram considerados como a fase contínua e gelo-água, a descontínua.

Vale destacar que apesar das formulações empregadas neste estudo apresentarem o mesmo conteúdo de água das encontradas na literatura,

apresentam diferentes composições o que justifica as diferenças encontradas (BAIK et al., 2001).

Figura 4.15 – Condutividade térmica de massa de pão com conteúdos de água de 0,44 g/ g produto, obtidas das sondas KS-1 e SH-1, e predita pelos modelos Paralelo, Série, Maxwell Eucken e dados da literatura (BAIK et al., 2001).

4.2.2.3 Difusividade térmica aparente

Segundo Zhu et al. (2007) e Fontana et al. (1999), a difusividade térmica aparente pode ser calculada dos dados obtidos da sonda de aquecimento linear com duas agulhas SH-1 (*Decagon*, EUA). Os valores da difusividade térmica aparente da massa de pão foram calculados pelo método dos mínimos quadrados não-lineares e estão apresentados na Figura 4.16.

Figura 4.16 – Difusividade térmica aparente da massa de pão com diferentes conteúdos de água, determinada através da sonda KS-1.

Na Figura 4.17 observa-se que valores da difusividade térmica aparente calculada pelo modelo proposto por Choi e Okos (1986), Equação 2.32, foram superiores aos obtidos experimentalmente para temperaturas inferiores a inicial de congelamento.

Figura 4.17 – Difusividade térmica aparente da massa de pão com conteúdos de água de 0,44 g/ g produto: experimental e determinada pelo modelo proposto por Choi e Okos (1986).

Os desvios dos valores preditos pelos modelos em relação aos dados experimentais tanto para a difusividade quanto para a condutividade térmica aparentes estão diretamente relacionados ao modelo escolhido (Heldman) para determinar a fração de gelo (BOONSUPTHIP; HELDMAN, 2007).

Da relação entre condutividade térmica e difusividade térmica aparentes foi possível calcular o calor específico volumétrico (Figura 4.18). Os resultados obtidos foram próximos aos determinados pelo método de DSC. Nesse caso, não foi possível determinar o pico relacionado à entalpia de fusão, pois nessa faixa de temperatura o método utilizado não é eficiente, pois a transição de fase prejudica a obtenção de dados nessa faixa de temperatura.

Figura 4.18 – Calor específico volumétrico da massa de pão com diferentes conteúdos de água, calculada da razão entre condutividade e difusividade térmicas aparentes obtidas pela sonda KS-1.

4.2.3 Densidade

Foi determinada nas mesmas massas de pão produzidas para a medida da condutividade térmica aparente com a sonda construída (Tabela 4.6). A análise de variância indicou que a densidade não apresentou diferença significativa nas diferentes temperaturas para todas as formulações ($p > 0,05$) (Figura 4.19).

Figura 4.19 – Densidade aparente da massa congelada obtida da razão entre massa medida diretamente e o volume deslocado em proveta com água destilada para as diferentes formulações.

Comparando os dados experimentais com dados de literatura e calculados de acordo com o modelo de Choi e Okos (1986) na Figura 4.20, observa-se que apesar de apresentarem valores diferentes, em todos os casos a densidade pouco varia com a temperatura. Diferenças entre os dados experimentais obtidos neste trabalho e os apresentados por Lind¹³ (1988 apud BAIK et al., 2001) podem ser explicadas pela diferença na composição das massas.

Figura 4.20 – Valores de densidade aparente da massa de pão com conteúdo de água de 0,44 g/ g produto obtidos experimentalmente, calculados de acordo com o modelo de Choi e Okos (1986) e os apresentados por Lind (1988).

¹³ LIND, I. Thawing of miced meat and dough: Thermal data and mathematical modeling. Proc. Int. Symp. on Progress in Food Preserv. Process, v.1. CERIA, Brussels, Belgium, p. 101, 1988.

4.3 Influência da adição de goma guar e goma xantana na massa de pão congelada

O estudo da adição de goma guar e goma xantana na massa de pão congelada ao longo do tempo de armazenamento foi realizado em duas etapas. Na primeira foram analisados os parâmetros calorimétricos e os de fermentação, através do deslocamento da altura da massa e da avaliação da formação das bolhas de gás. Na segunda etapa foram avaliados os parâmetros de textura e os de fermentação (deslocamento da altura da massa e produção de gás).

4.3.1 Desempenho da fermentação (desenvolvimento do volume e características dos poros por microscopia óptica) e parâmetros calorimétricos

Neste estudo foi utilizada a farinha de trigo do Lote II. As temperaturas da farinha de trigo, da água e do ambiente, para todas as formulações, foram respectivamente: $4,1 \pm 0,1$ °C, $4,4 \pm 0,8$ °C e $19,2 \pm 0,5$ °C. O monitoramento adequado dessas temperaturas permitiu controlar a temperatura da massa de pão ao final do batimento ($19,0 \pm 0,5$ °C), que foi próxima a da temperatura ambiente. Uma temperatura reduzida ao final do batimento assegura uma mínima fermentação antes do congelamento.

Na análise de variância aplicada aos resultados obtidos das curvas de DSC, considerando como fatores a formulação e o tempo de armazenamento (até 28 dias) (Tabela 4.8), observa-se que somente a entalpia de fusão (ΔH_f), e conseqüentemente a fração de água congelada (x_{ice}), foram influenciadas significativamente ($p < 0,05$) em relação às diferentes formulações, enquanto que a entalpia de fusão da massa congelada até 7 não alterou em relação à obtida para massa fresca, diminuindo significativamente após 14 dias. Os demais parâmetros T_{onset} , temperatura de transição vítrea (T_g) e conteúdo de água ($x_{água}$) não foram influenciados significativamente em relação às diferentes formulações. Porém em relação a T_{onset} , nota-se uma tendência de aumento com o tempo de congelamento, tendência não observada na T_g .

Os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes ao encontrado por Baier-Schenk, Handschin e Conde-Petit (2005), que prepararam massas pré-fermentadas ainda congeladas no cadinho de DSC, e sugeriram que a quantidade de água congelada não apresenta mudanças importantes durante o armazenamento (de 3 a 56 dias). E contrário do relatado por Lu e Grant (1999), em que a entalpia de fusão aumentou no início do armazenamento congelado, seguida de uma redução até 16 semanas para alguns cultivares de trigo. Este evento foi atribuído ao fato das proteínas do trigo liberarem água no início do congelamento.

Os resultados obtidos para entalpia de fusão também contrariam o relatado por Sharadanant e Khan (2003), que verificaram um aumento da entalpia de fusão ao longo do congelamento, de $47,6 \text{ J.g}^{-1}$ em 0 dias e $107,4 \text{ J.g}^{-1}$ em 16 semanas, para formulações contendo gomas em diferentes níveis de adição (1 a 3 %), evento atribuído à ligação de água pelas gomas aumentando a formação de gelo. Importante destacar que o período de armazenamento neste trabalho foi inferior (28 dias) aos efetuados por Baier-Schenk, Handschin e Conde-Petit (2005), Sharadanant e Khan (2003a) e Lu e Grant (1999) foi de 16 semanas.

Tabela 4.8 – Entalpia de fusão (ΔH_f), conteúdo de água congelada (x_{ice}), T_{onset} , temperatura de transição vítrea (T_g) e conteúdo total de água ($x_{água}$) das curvas de DSC de massa de pão congelada conforme formulação e tempo de armazenamento.

pão congelada conforme formulação e tempo de armazenamento.						
Parâmetros	Formulação				Tukey 5 %**	
	H1	H2	H3	H4		
ΔH_f (J.g ⁻¹)	83,08 ^b	82,55 ^{ab}	80,22 ^{ab}	79,12 ^a	3,47	
x _{ice} (g/ g água)	0,57 ^b	0,56 ^{ab}	0,55 ^{ab}	0,54 ^a	0,03	
T _{onset} (°C)	-6,41 ^a	-6,42 ^a	-6,43 ^a	-6,3 ^a	0,19	
T _g (°C)	-27,41 ^a	-27,75 ^a	-27,56 ^a	-27,43 ^a	0,42	
x _{água} (g/ 100 g produto)	44,11 ^a	44,29 ^a	43,79 ^a	44,09 ^a	0,52	
Parâmetros	Tempo de armazenamento (dias)					Tukey 5 %**
	massa não congelada	7	14	21	28	
ΔH_f (J.g ⁻¹)	86,08 ^b	85,66 ^b	79,61 ^a	77,16 ^a	77,71 ^a	4,00
x _{ice} (g/ g água)	0,58 ^b	0,58 ^b	0,55 ^a	0,53 ^a	0,53 ^a	0,03
T _{onset} (°C)	-6,47 ^{ab}	-6,60 ^a	-6,38 ^{abc}	-6,29 ^{bc}	-6,23 ^c	0,22
T _g (°C)	-27,79 ^a	-27,71 ^a	-27,57 ^{ab}	-27,18 ^b	-27,43 ^{ab}	0,49
x _{água} (g/ 100 g produto)	44,34 ^a	44,17 ^a	43,47 ^a	43,57 ^a	44,04 ^a	0,82

Médias com a mesma letra, na mesma linha, não são significativamente ($p > 0,05$).

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

Para uma discussão mais detalhada, análise de variância foi aplicada nos resultados obtidos (Tabela 4.9) em relação ao tempo de armazenamento congelado para cada formulação separadamente. Como verificado na análise anterior, o conteúdo de água das massas não variou significativamente 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, Handschin e Conde-Petit (2005), a diferença entre os resultados obtidos da análise de DSC pode ser explicada pela origem do material, pela preparação da amostra e condições da medida instrumental. A heterogeneidade das amostras, principalmente a distribuição do gelo, pode explicar alguns desvios. Para os autores, a massa de cristais de gelo pouco varia durante o armazenamento, porém o tamanho do cristal tende a aumentar.

Após sete dias de armazenamento congelado, a entalpia de fusão (ΔH_f) diminui nas formulações que contém goma xantana (H3 e H4), e goma guar (H2). A redução da entalpia de fusão pode ser observada ao longo do armazenamento congelado independentemente da presença das gomas. A entalpia de fusão foi estatisticamente diferente ($p < 0,05$) entre a massa fresca e após sete dias de armazenamento congelado para a formulação H1 (sem gomas), o que pode ser atribuído à mobilidade da água durante o armazenamento.

A temperatura de transição vítrea (T_g) não foi influenciada pelo tempo de armazenamento de até 28 dias, nas formulações H2 e H3, enquanto que para as H1 e H4 a mudança na T_g ao longo do tempo não apresentou uma tendência definida (de $-28,14$ a $-26,41$ °C), ou seja, manteve-se praticamente constante ao longo do armazenamento congelado (Tabela 4.9).

Para melhor conservação, os alimentos congelados devem ser armazenados em temperaturas abaixo da T_g . Entretanto, a adição da goma guar e da goma xantana não contribuiu para o aumento da T_g , o que auxiliaria na conservação da qualidade da massa de pão durante o armazenamento congelado, normalmente de -18 °C.

A temperatura inicial de fusão (T_{onset}) variou, sem uma clara tendência, ao longo do armazenamento congelado para a formulação sem gomas (H1), enquanto que para demais formulações, a T_{onset} permaneceu constante, analogamente aos

resultados apresentados por Sharadanant e Khan (2003a), que atribuíram a variação da T_{onset} , possivelmente a queda na qualidade da massa, pois na temperatura de armazenamento comercial ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocorrem reações físicas, químicas e bioquímicas.

A fração de água congelada (x_{ice}) variou significativamente ao longo do tempo de armazenamento para as formulações com gomas (H2 e H3), porém permaneceu constante nas formulações H1 (sem gomas) e H4 (com as duas gomas).

Tabela 4.9 – Entalpia de fusão (ΔH_f), conteúdo de água congelada (x_{ice}), T_{onset} , temperatura de transição vítrea (T_g) e conteúdo total de água ($x_{água}$) das massas de pão de acordo com as formulações (H1: sem gomas, H2: goma guar, H3: goma xantana e H4: gomas guar e xantana) durante o tempo de armazenamento congelado (não congelada, 7, 14, 21 e 28 dias).

	Tempo de armazenamento (dias)					Tukey 5 %**
	não congelada	7	14	21	28	
H1: sem gomas						
ΔH _f (J.g ⁻¹)	87,4 ^{bA}	94,6 ^{cA}	81,7 ^{abA}	76,3 ^{aA}	81,2 ^{aA}	6,1
x _{ice} (g/ g de água)	0,59 ^a	0,62 ^a	0,55 ^a	0,52 ^a	0,54 ^a	0,12
T _{onset} (°C)	-6,42 ^b	-6,70 ^a	-6,49 ^b	-6,07 ^c	-6,39 ^b	0,17
T _g (°C)	-28,14 ^{aA}	-27,84 ^{abA}	-27,46 ^{abA}	-26,41 ^{bA}	-27,31 ^{abA}	1,35
x _{água} (g/ 100 de produto)	44,48 ^a	43,66 ^a	43,05 ^a	43,92 ^a	43,13 ^a	4,63
H2: 0,5% de goma guar						
ΔH _f (J.g ⁻¹)	85,5 ^{bcA}	88,8 ^{cA}	82,9 ^{abcA}	78,4 ^{abA}	77,9 ^{aA}	7,5
x _{ice} (g/ g de água)	0,58 ^{ab}	0,59 ^b	0,57 ^{ab}	0,54 ^{ab}	0,53 ^a	0,06
T _{onset} (°C)	-6,59 ^a	-6,62 ^a	-6,32 ^a	-6,26 ^a	-6,28 ^a	0,53
T _g (°C)	-27,76 ^{aA}	-28,02 ^{aA}	-27,97 ^{aA}	-27,62 ^{aA}	-27,45 ^{aA}	0,73
x _{água} (g/ 100 de produto)	44,42 ^a	45,03 ^a	43,83 ^a	43,83 ^a	44,22 ^a	1,49
H3: 0,5% de goma xantana						
ΔH _f (J.g ⁻¹)	86,8 ^{cA}	81,8 ^{bcA}	80,7 ^{bA}	74,5 ^{aA}	77,3 ^{abA}	5,3
x _{ice} (g/ g de água)	0,59 ^b	0,56 ^{ab}	0,56 ^{ab}	0,53 ^a	0,53 ^a	0,05
T _{onset} (°C)	-6,54 ^a	-6,68 ^a	-6,43 ^a	-6,31 ^a	-6,21 ^a	0,47
T _g (°C)	-27,79 ^{aA}	-27,42 ^{aA}	-27,5 ^{aA}	-27,41 ^{aA}	-27,6 ^{aA}	1,36
x _{água} (g/ 100 de produto)	44,19 ^a	43,75 ^a	42,95 ^a	43,11 ^a	43,92 ^a	1,95
H4: 0,25% de cada goma						
ΔH _f (J.g ⁻¹)	84,4 ^{bA}	81,1 ^{abA}	75,8 ^{aA}	77,7 ^{abA}	76,9 ^{aA}	6,8
x _{ice} (g/ g de água)	0,57 ^a	0,55 ^a	0,51 ^a	0,53 ^a	0,52 ^a	0,05
T _{onset} (°C)	-6,29 ^a	-6,40 ^a	-6,29 ^a	-6,55 ^a	-6,10 ^a	0,54
T _g (°C)	-27,45 ^{abA}	-27,63 ^{abA}	-27,39 ^{abA}	-27,09 ^{bA}	-27,79 ^{aA}	0,68
x _{água} (g/ 100 de produto)	44,36 ^a	44,21 ^a	44,15 ^a	43,53 ^a	44,23 ^a	1,16

* Médias com a mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente ($p > 0,05$); Médias com a mesma letra maiúscula, na mesma coluna, não diferem significativamente ($p > 0,05$).

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

A taxa de fermentação a temperatura controlada (30 °C), em diferentes tempos de armazenamento congelado, para cada formulação foi obtida das curvas de desempenho de fermentação conforme descrito no item 3.4.1.2. A Figura 4.21

mostra um exemplo de curva do desenvolvimento da massa descongelada durante a fermentação, considerando a variação do volume da massa.

Figura 4.21 – Desenvolvimento da massa da formulação H4 (cm³ por 100g de amostra) durante a fermentação da massa descongelada, após mantida congelada por 28 dias. Em destaque o trecho reto selecionado para o cálculo da taxa de fermentação.

A temperatura inicial da massa antes da fermentação resultou diferenças na altura final entre a massa não congelada (aproximadamente 20 °C) e a congelada (10 °C), causando assim o início antecipado da fermentação no primeiro caso. Em consequência disso, a seleção do trecho reto indicado na Figura 4.21, compara a taxa de deslocamento da altura ou de desenvolvimento da massa durante a fermentação e não apenas o aumento da altura.

Análise de variância aplicada sobre os resultados apresentados na Tabela 4.10, para cada formulação e a cada tempo de armazenamento congelado indicou claramente que o tempo de armazenamento congelado influenciou a taxa de fermentação, para qualquer período, se comparada com a taxa obtida para a respectiva massa não congelada. Estes resultados indicaram que o congelamento foi o principal fator que afetou a estabilidade da massa durante a fermentação e não o tempo de armazenamento congelado. Uma maior taxa de fermentação para massas não congeladas leva a um maior volume específico do pão (RIBOTTA;

LEÓN; AÑÓN, 2001), e a menor taxa para as massas congeladas pode ser atribuída aos danos na rede de glúten causados por ação mecânica dos cristais de gelo (BERGLUND et al., 1991; AUTIO; SINDA, 1992) e pela redução da atividade da levedura devido ao congelamento, seguido do descongelamento (INOUE; BUSHUK, 1991; KENNY et al., 1999; RIBOTTA et al., 2004; BHATTACHARYA et al., 2003; SHARADANANT; KHAN, 2003b).

A formulação com goma guar (H2) não apresentou taxa significativamente diferente em relação a da massa sem gomas (H1), enquanto que nas formulações H3 e H4 (com goma xantana) a taxa de fermentação foi inferior a da sem goma para as massas não congeladas.

Tabela 4.10 – Taxa de fermentação ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ por 100g de produto) de massa de pão, de acordo com as formulações (H1: sem gomas, H2: goma guar, H3: goma xantana e H4: gomas guar e xantana), durante o tempo de armazenamento congelado (não congelada, 7, 14, 21 e 28 dias).

Taxa de fermentação ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ por 100g de produto)						
Tempo de armazenamento (dias)						
	Massa não congelada	7	14	21	28	Tukey 5 %**
H1: sem gomas	3,12 ^{bB}	2,13 ^{aAB}	1,98 ^{aA}	2,28 ^{aA}	2,32 ^{aAB}	0,41
H2: 0,5% goma guar	3,27 ^{bB}	2,34 ^{aB}	2,31 ^{aA}	2,41 ^{aA}	2,23 ^{aA}	0,36
H3: 0,5% goma xantana	2,68 ^{cA}	2,07 ^{aAB}	2,18 ^{aA}	2,25 ^{abA}	2,57 ^{bcB}	0,35
H4: 0,25% de cada	2,80 ^{bA}	1,98 ^{aA}	2,01 ^{aA}	2,19 ^{aA}	2,28 ^{aA}	0,35
Tukey 5 %**	0,30	0,35	0,48	0,35	0,24	

*Médias com a mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente ($p > 0,05$); Médias com a mesma letra maiúscula, na mesma coluna, não diferem significativamente ($p > 0,05$).

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

Também pode ser observado que massas não congeladas com goma xantana (H3 e H4) apresentaram menores taxas de fermentação, entretanto as taxas obtidas para massa congelada não foram diferentes quando comparadas a formulação sem goma (H1). Os resultados deste trabalho estão de acordo com os relatados por Rosell, Rojas e Benedito de Barber (2001), que observaram a redução do desenvolvimento máximo de massa fresca com goma xantana em comparação com a formulação sem gomas. Os autores atribuíram a maior resistência à extensão da massa de pão proporcionada pela goma xantana, mostrando que a interação

entre as proteínas do trigo e os hidrocolóides limita a expansão da massa durante a fermentação. Pode ser notado que a taxa de fermentação foi praticamente a mesma em todos os períodos e formulações exceto para massa não congelada.

Na Figura 4.22 observa-se que a formulação H2 apresentou os maiores valores de taxa de fermentação, enquanto que a H3 apresentou os menores em praticamente todos os períodos de armazenamento.

Figura 4.22 – Taxa de fermentação ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ por 100g de produto) de massa de pão, de acordo com as formulações (H1: sem gommas, H2: goma guar, H3: goma xantana e H4: gommas guar e xantana), durante o tempo de armazenamento congelado (não congelada, 7, 14, 21 e 28 dias).

As bolhas de gás formadas durante a fermentação foram acompanhadas através de microscopia ótica, conforme descrito no item 3.2.3.1.2. Como a massa de pão expande durante a fermentação, devido à geração de dióxido de carbono pelas leveduras, a estabilidade da bolha ou célula de gás e sua retenção pela rede de glúten são parâmetros importantes, pois determinam a estrutura do miolo e o volume do pão.

As Figuras 4.23 a 4.26 são exemplos de imagens obtidas da massa de pão durante a fermentação. A redução do número de bolhas de gás e o aumento do seu tamanho ao longo do período de fermentação pode ser observado. A massa de pão não congelada apresentou bolhas maiores se comparada com a massa descongelada, após 28 dias de armazenamento congelado. Os resultados obtidos das imagens estão de acordo com os valores de taxa de fermentação. A presença de grandes células de gás no início da fermentação permite uma rápida expansão.

O pão de forma, que tipicamente contém em sua formulação gordura e emulsificantes, apresenta grande número de pequenas células de gás de tamanho uniforme, enquanto que em baguete (pão francês), muitas vezes sem adição de gordura ou emulsificantes, as bolhas de gás apresentam diferentes tamanhos e de distribuição aleatória. A estabilidade de massa congelada fermentada durante o armazenamento é afetada pela estrutura das células de gás: massas com maior número de pequenas células uniformes será mais estável do que aquelas com bolhas de gás com distribuição de tamanho não uniforme (AUTIO; LAURIKAINEN, 1997).

A observação do desenvolvimento das células de gás ao longo do tempo de fermentação mostrou um aumento no seu tamanho devido à produção de gás e também à fusão de células existentes, o que conseqüentemente reduziu o seu número.

Mesmo a velocidade de crescimento sendo praticamente a mesma para as duas condições estudadas (Figura 2.23 a 2.26), pode-se observar a diferença no formato, tamanho e quantidade das células de gás. Estas são características da fermentação da massa e a estrutura do miolo que podem ser pesquisadas e analisadas pelo uso do microscópio.

Figura 4.23 – Imagens de massas de pão, H1 (sem gomas), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).

Figura 4.24 – Imagens de massas de pão, H2 (0,5% goma guar), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).

Figura 4.25 – Imagens de massas de pão, H3 (0,5% goma xantana), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).

Figura 4.26 – Imagens de massas de pão, H4 (0,25% de cada goma), não congelada e descongelada após 28 dias de armazenamento congelado, durante a fermentação (30 °C).

A Figura 4.27 apresenta curvas da relação entre a área ocupada pelas bolhas de gás e a total (%) em função do tempo de fermentação. Observa-se que a inclinação das curvas obtidas para as massas não congeladas é maior do que aquelas correspondentes as massas descongeladas após 28 dias de armazenamento congelado, para todas as formulações. A formulação com goma xantana (H3) apresentou os valores maiores da taxa de ocupação das células de gás em relação a área inicial, tanto para a massa não congelada ($1,01 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$) quanto para congelada ($0,28 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$), enquanto que a formulação com as duas gomas (H4), a maior diferença entre os valores da taxa foi obtida ($0,98 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$ para a não congelada e $0,08 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$ para a congelada).

Figura 4.27 – Relação entre a área ocupada pelas bolhas e a total (%), em função do tempo de fermentação (min) para as formulações H1 (sem gomas), H2 (com 0,5% goma guar), H3 (com 0,5% goma xantana) e H4 (com 0,25% de cada goma) da massa de pão não congelada e da descongelada após 28 dias de armazenamento congelado.

A diminuição da taxa de ocupação da área pelas bolhas de gás ente a massa não congelada e a respectiva congelada confirma os resultados obtidos do desempenho de fermentação e pode ser explicada pela ação dos cristais de gelo na rede de glúten durante o congelamento (AUTIO; SINDA, 1992; BERGLUND et al.,

1991), ou pela queda da atividade das leveduras. Observando as imagens mostradas nas Figuras 4.24 e 2.26, a presença das gomas alterou o número e o tamanho das células diferentemente, indicando mudanças na estrutura da massa, e conseqüentemente na estrutura do miolo do pão, que poderia ser observado após o assamento das massas.

Os resultados obtidos permitiram visualizar uma tendência da quantidade, do tamanho e do formato das células de gás, no início da fermentação. O método utilizado tem a vantagem de ser rápido e direto, entretanto expõe a massa de pão a uma condição específica (fermentação entre duas placas de vidro). Outros métodos têm sido usados com sucesso como, por exemplo, o MRI, que permite o acesso a porosidade global de uma amostra volumétrica (GRENIER et al., 2003).

4.3.2 Influência da adição da goma guar e da goma xantana sobre os parâmetros reológicos e de textura da massa de pão congelada

Dos resultados obtidos foi possível verificar que as gomas não influenciaram o desempenho da fermentação de modo significativo no período de armazenamento congelado das massas até 28 dias. Em função disso, o estudo foi repetido e a influência da adição das gomas sobre o desempenho das massas congeladas foi verificada por um período mais longo de 140 dias.

Nas Tabela 4.11 e 4.12, estão mostrados os resultados da análise de textura da massa para todas as formulações sem adição de gomas (H'1 com gordura vegetal e a H'5 com óleo de canola) e com gomas ao longo do tempo de armazenamento congelado.

As formulações com adição de gomas apresentaram uma redução na extensibilidade da massa não congelada em relação às formulações sem gomas (H'1 e H'5) . No início do período de armazenamento, as formulações com gomas apresentaram valores de extensibilidade diferentes em relação à massa sem gomas. Depois de 70 dias de armazenamento congelado observa-se que as massas apresentaram extensibilidade comparável e da massa sem gomas. Comparando as formulações H'1 e H'5, que se diferenciam apenas pela substituição de gordura vegetal por óleo de canola, observa-se diferenças significativas após 7, 70 e 105 dias de armazenamento congelado. Geralmente a formulação H'5, com óleo de canola apresentou valores de extensibilidade inferiores a formulação H'1, com

gordura vegetal, indicando que o óleo de canola tende a diminuir este parâmetro de textura da massa, o que pode prejudicar a retenção dos gases produzidos durante a fermentação e conseqüentemente o volume dos pães (PENFIELD; CAMPBELL, 1990).

Comparando as massas não congelada e a que foi substituída após um ciclo de congelamento e descongelamento no mesmo dia (0 dias), observa-se que o processo influenciou significativamente a extensibilidade da massa das formulações com a goma guar (H'2) e com a goma xantana (H'3), apresentando valores menores. Apesar das diferenças significativas indicadas pela análise de variância, pode-se concluir que o tempo de armazenamento congelado por até 140 dias, não alterou a extensibilidade das massas, de modo a prejudicar o seu desempenho na fermentação.

Tabela 4.11 – Extensibilidade das massas descongeladas após congelamento, de acordo com as formulações e ao longo do tempo de armazenamento congelado.

	Extensibilidade (mm)					
	Formulação					
<i>Tempo de armazenamento (dias)</i>	H'1 ¹	H'2 ²	H'3 ³	H'4 ⁴	H'5 ⁵	Tukey 5% ^{**}
Massa não congelada	18,0 ^{bB}	15,6 ^{bA}	14,4 ^{abA}	15,0 ^{aA}	18,8 ^{cB}	2,2
0	16,8 ^{abC}	14,3 ^{abA}	14,5 ^{abAB}	15,5 ^{aABC}	16,0 ^{bBC}	1,6
7	17,2 ^{abB}	14,3 ^{abA}	14,7 ^{abA}	15,2 ^{aA}	13,9 ^{aA}	1,8
35	15,6 ^{abA}	13,7 ^{aA}	14,0 ^{abA}	14,7 ^{aA}	15,7 ^{bA}	1,9
70	17,0 ^{abB}	14,7 ^{abA}	15,9 ^{bB}	14,4 ^{aA}	14,4 ^{abA}	1,6
105	16,0 ^{abB}	15,3 ^{abAB}	14,0 ^{aA}	14,6 ^{aAB}	13,4 ^{aA}	1,8
140	15,3 ^{aAB}	17,6 ^{cC}	14,3 ^{abAB}	13,9 ^{aA}	16,0 ^{bBC}	1,6
Tukey 5 % ^{**}	2,4	1,5	1,8	1,7	1,7	

^{*}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).

¹ formulação sem gomas

² formulação com 0,5% de goma guar

³ formulação com 0,5% de goma xantana

⁴ formulação com 0,25% de cada goma

⁵ formulação sem gomas e óleo de canola em substituição a gordura vegetal

Na Tabela 4.12 observa-se claramente um aumento da resistência à extensão das massas devido ao ciclo de congelamento e descongelamento, para todas as formulações estudadas, exceto aquela com goma guar (H'2). Em relação ao tempo de armazenamento, a resistência à extensão das massas, para todas as formulações, apresentaram tendência de aumento ou os valores permaneceram próximos. Cabe ressaltar que a formulação H'2, com goma guar, apresentou valores superiores deste parâmetro de textura em relação às outras formulações, após 140 dias de armazenamento congelado.

A formulação H'4, com as duas gomas, foi a que mais se diferenciou da massa sem gomas, apresentando valores inferiores da resistência à extensão, após 35 dias de armazenamento. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o uso de goma xantana (H'3) e principalmente quando combinado com o da goma guar (H'4), modificaram significativamente a resistência à extensão das massas.

Os valores da resistência à extensão, obtidos da formulação sem gomas e com óleo de canola (H'5), em geral foram inferiores aos obtidos da formulação sem gomas e com gordura vegetal (H'1). Apesar da substituição da gordura vegetal hidrogenada pelo óleo de canola ser interessante sob o aspecto nutricional, devido à troca de gordura tipo trans por tipo polinsaturada, os resultados de textura da massa obtidos neste trabalho, indicam que a substituição só pode ser realizada se a formulação for adequadamente modificada.

Tabela 4.12 – Resistência à extensão das massas descongeladas após congelamento, de acordo com as formulações e ao longo do tempo de armazenamento congelado.

	Resistência a extensão (N)					
	Formulação					
<i>Tempo de armazenamento (dias)</i>	H'1 ¹	H'2 ²	H'3 ³	H'4 ⁴	H'5 ⁵	Tukey 5 % ^{**}
Não congelada	0,63 ^{aB}	0,72 ^{aBC}	0,83 ^{aC}	0,51 ^{aA}	0,43 ^{aA}	0,10
0	0,84 ^{bAB}	0,75 ^{aA}	0,92 ^{abBC}	0,93 ^{bcBC}	0,96 ^{dC}	0,11
7	0,87 ^{bcA}	0,91 ^{bA}	0,85 ^{aA}	0,93 ^{bcA}	0,92 ^{cdA}	0,10
35	1,04 ^{dB}	0,93 ^{bAB}	0,91 ^{abA}	0,90 ^{bcA}	0,84 ^{bcA}	0,12
70	1,19 ^{eBC}	1,25 ^{dC}	1,09 ^{cdAB}	1,00 ^{cA}	1,05 ^{eA}	0,10
105	0,97 ^{cdB}	1,04 ^{cB}	1,19 ^{dC}	0,83 ^{bA}	0,78 ^{bA}	0,11
140	0,96 ^{cdB}	1,16 ^{dC}	0,99 ^{bcB}	0,82 ^{bA}	0,81 ^{bA}	0,09
Tukey 5 % ^{**}	0,12	0,10	0,12	0,12	0,08	

*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).

¹ formulação sem gomas

² formulação com 0,5% de goma guar

³ formulação com 0,5% de goma xantana

⁴ formulação com 0,25% de cada goma

⁵ formulação sem gomas e óleo de canola em substituição a gordura vegetal

Na Tabela 4.13, a atividade de água medida nas massas após ciclo de congelamento e descongelamento não foi influenciada pelo tempo de armazenamento congelado, exceto para as formulações com goma xantana (H'3) e (H'4), após 70 dias. Para todas as formulações, exceto a H'5, sem gomas e com óleo de canola, a atividade de água foi inferior nas massas que foram submetidas aos ciclos de congelamento e descongelamento. Vale ressaltar que a formulação H'2, com goma guar, apresentou valores da atividade de água constante ao longo do armazenamento.

Tabela 4.13 – Atividade de água das massas de pão após congelamento e descongelamento, de acordo com as formulações e ao longo do tempo de armazenamento congelado.

Atividade de água						
Formulação						
<i>Tempo de armazenamento (dias)</i>	H'1 ¹	H'2 ²	H'3 ³	H'4 ⁴	H'5 ⁵	Tukey 5 % ^{**}
Não congelada	0,979 ^{bA}	0,976 ^{aA}	0,978 ^{cA}	0,978 ^{cA}	0,975 ^{bA}	0,007
0	0,977 ^{abA}	0,974 ^{aA}	0,977 ^{cA}	0,977 ^{bcA}	0,976 ^{bA}	0,006
7	0,976 ^{abA}	0,977 ^{aA}	0,975 ^{bcA}	0,976 ^{abcA}	0,977 ^{bA}	0,003
35	0,976 ^{abA}	0,974 ^{aA}	0,975 ^{bcA}	0,975 ^{abcA}	0,975 ^{bA}	0,005
70	0,974 ^{abB}	0,974 ^{aB}	0,970 ^{aAB}	0,972 ^{aAB}	0,967 ^{aA}	0,006
105	0,974 ^{abA}	0,971 ^{aA}	0,971 ^{aA}	0,973 ^{abA}	0,972 ^{abA}	0,007
140	0,972 ^{aA}	0,972 ^{aA}	0,972 ^{abA}	0,974 ^{abcA}	0,972 ^{abA}	0,004
Tukey 5 % ^{**}	0,005	0,006	0,004	0,005	0,007	

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).

¹ formulação sem gomas

² formulação com 0,5% de goma guar

³ formulação com 0,5% de goma xantana

⁴ formulação com 0,25% de cada goma

⁵ formulação sem gomas e óleo de canola em substituição a gordura vegetal

Novamente, apesar de que os valores de atividade de água das massas não serem estatisticamente diferentes para todas as formulações, o conteúdo total de água presente na massa não congelada, foi maior para as formulações contendo apenas goma xantana (H'3), uso combinado de goma xantana e guar (H'4) e na formulação contendo óleo de canola (H'5) conforme mostrado na Tabela 4.14.

O efeito da adição das gomas sobre as mudanças nas propriedades reológicas da massa durante a fermentação, continuamente monitoradas pelo reofermentômetro, para as diferentes formulações, pode ser observado na Tabela 4.14 e ao longo do tempo de armazenamento congelado na Tabela 4.15. A altura máxima de desenvolvimento da massa (Hm) não foi influenciada significativamente em relação à presença ou não de gomas na formulação, no entanto, houve uma redução deste parâmetro, após 70 dias de armazenamento congelado das massas.

O tempo necessário para a massa alcançar a sua altura máxima de desenvolvimento (T1) não foi influenciado significativamente em relação à presença

ou não de gomas na formulação e nem ao longo do tempo de armazenamento congelado, contrariando a hipótese que para massas submetidas aos ciclos de congelamento e descongelamento, o tempo seja maior para atingir a altura máxima. Neste caso, durante o período de descongelamento da massa, pode ter ocorrido o início da fermentação.

A altura relativa a pressão máxima ($H'm$) e o volume total de gás produzido são parâmetros obtidos da curva de geração de gás, que estão diretamente relacionados à produção de CO_2 pelas leveduras, e diminuíram ao longo do tempo de armazenamento (Tabela 4.15), indicando que os ciclos de congelamento e descongelamento reduziram a atividade das leveduras. Comparando esses resultados com os obtidos da altura máxima de desenvolvimento (H_m), pode-se concluir que o processo de congelamento e descongelamento das massas, independe da presença de gomas, afetou as células das leveduras, enquanto que a rede de glúten manteve sua estrutura. Este fato pode ser confirmado pelos valores obtidos da altura relativa a máxima pressão ($H'm$) e o tempo T_x (indica a porosidade da massa), que não foram influenciados pela presença ou não das gomas nas formulações.

Apesar da redução do volume total de gás produzido ao longo do armazenamento, o coeficiente de retenção aumentou para todas as formulações, o que pode ser atribuído a menor quantidade de gás produzido a ser retido ou a um aumento na capacidade de retenção de gases pela massa.

Tabela 4.14 – Conteúdo de água (%), altura máxima de desenvolvimento Hm (mm), tempo T1 (min) correspondente a Hm, altura relativa à pressão máxima H'm (mm), tempo Tx (min) correspondente a porosidade da massa, volume total V_T (mL) de gás carbônico produzido, coeficiente de retenção da massa R_C (%), de acordo com as formulações.

	Formulação					Tukey 5 % ^{**}
	H'1 ¹	H'2 ²	H'3 ³	H'4 ⁴	H'5 ⁵	
Conteúdo de água (%)	46,56 ^a	46,56 ^a	47,42 ^b	47,79 ^b	47,93 ^b	0,53
Hm (mm)	78,54 ^{ab}	80,19 ^b	75,87 ^a	79,66 ^b	77,99 ^{ab}	2,95
T1 (min)	179,69 ^a	176,14 ^a	180,03 ^a	172,93 ^a	177,06 ^a	7,65
H'm (mm)	62,46 ^b	62,41 ^b	59,79 ^a	63,13 ^b	62,76 ^b	2,18
Tx (min)	117,42 ^a	123,79 ^a	118,93 ^a	116,94 ^a	113,79 ^a	12,93
Volume Total	1332,7 ^a	1313,14 ^a	1293,29 ^a	1341,14 ^a	1347,7 ^a	59,53
Rc(%)	92,63 ^a	94,21 ^a	91,76 ^a	92,61 ^a	91,84 ^a	2,67

^{*}Médias com letras iguais na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p > 0,05).

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

¹ formulação sem gomas

² formulação com 0,5% de goma guar

³ formulação com 0,5% de goma xantana

⁴ formulação com 0,25% de cada goma

⁵ formulação sem gomas e óleo de canola em substituição a gordura vegetal

Tabela 4.15 – Altura máxima de desenvolvimento Hm (mm), tempo T1 (min) correspondente a Hm, altura relativa à pressão máxima H'm (mm), tempo Tx (min) correspondente a porosidade da massa, volume total V_T (mL) de gás carbônico produzido, coeficiente de retenção da massa R_C (%), ao longo do tempo de armazenamento congelado.

	Tempo de armazenamento (dias)							Tukey 5 % ^{**}
	Massa não congelada	0	7	35	70	105	140	
Hm (mm)	79,53 ^b	79,82 ^b	80,70 ^b	81,08 ^b	80,70 ^b	75,10 ^a	72,22 ^a	4,07
T1 (min)	180,3 ^b	168,6 ^a	174,3 ^{ab}	178,2 ^{ab}	179,4 ^b	179,7 ^b	179,7 ^b	9,4
H'm (mm)	73,18 ^e	70,30 ^e	65,96 ^d	62,68 ^c	55,88 ^b	54,02 ^{ab}	52,74 ^a	2,69
Tx (min)	82,5 ^a	95,1 ^a	112,8 ^b	129,0 ^{bc}	134,1 ^c	133,4 ^c	140,3 ^c	17,2
V _T (mL)	1655,2 ^f	1537,2 ^e	1448,6 ^d	1304,8 ^c	1192,4 ^b	1095,0 ^a	1046,0 ^a	75,9
Rc(%)	82,56 ^a	84,14 ^a	90,66 ^b	95,84 ^c	97,62 ^c	98,70 ^c	98,76 ^c	3,41

^{*}Médias com letras iguais na mesma linha, não diferem significativamente (p > 0,05).

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

A Figura 4.28 mostra os parâmetros obtidos pela análise do reofermentômetro que foram mais influenciados pelo tempo de armazenamento congelado, para cada formulação, indicando que o tempo de armazenamento, juntamente com o elevado

aumento da resistência à extensão devido ao processo de congelamento, afetam o desempenho das massas durante a fermentação, o que pode resultar em pães de baixo volume.

Figura 4.28 – Altura relativa à pressão máxima $H'm$ (mm), tempo T_x (min) correspondente a porosidade da massa, volume total V_T (mL) de gás carbônico produzido, coeficiente de retenção da massa R_c (%), de acordo com a formulação, ao longo do tempo de armazenamento congelado.

5 CONCLUSÕES

A temperatura inicial de congelamento pode ser determinada pelo DSC, pela curva de tempo-temperatura durante o congelamento, medida da atividade de água e equação da depressão do ponto de congelamento, sendo a curva de tempo-temperatura uma das melhores alternativas para a massa de pão, pois as curvas de DSC indicaram uma distorção devido ao tempo de resposta da calorimetria dinâmica e a atividade de água encontrada foi baixa para validar as considerações da lei de Raoult. No entanto, os resultados obtidos da entalpia foram coerentes.

A determinação da temperatura inicial de congelamento através do DSC indicou que quanto menor a taxa de aquecimento, menor a diferença entre os valores experimentais e teóricos.

Foi possível ajustar os dados experimentais aplicando modelos existentes na literatura, em relação à temperatura e ao conteúdo de água, para determinar o calor específico aparente e a fração de gelo, a partir dos dados corrigidos pelo método proposto por Wang e Kolbe (1991).

O projeto de construção da sonda de aquecimento linear mostrou-se fundamental no entendimento da metodologia correta para determinação da condutividade térmica. A sonda com duas agulhas mostrou-se adequada para a determinação da condutividade e difusividade térmicas e, conseqüentemente do calor específico volumétrico, consistindo em um método simples, prático e econômico.

Estas propriedades variaram em relação ao conteúdo de água presente na amostra, e principalmente em relação à temperatura. Os modelos preditivos para calor específico, condutividade térmica e difusividade térmica aparentes são estritamente relacionados à fração de gelo ao longo do congelamento. Os desvios encontrados nos modelos baseados na lei de Raoult em relação aos dados experimentais são explicados pela baixa atividade de água (0,950).

A adição de goma xantana e seu uso combinado com goma guar, em massa congelada de pão, reduziu o conteúdo de água congelada e conseqüentemente a entalpia de fusão. O uso combinado de goma guar e xantana resultou na maior redução na entalpia de fusão ao longo do tempo de armazenamento congelado (87,4 J.g⁻¹ e 81,2 J.g⁻¹ para a formulação sem gomas, não congelada e após 28 dias

de armazenamento congelado respectivamente; $84,4 \text{ J.g}^{-1}$ e $76,9 \text{ J.g}^{-1}$ para a formulação com 0,25% de goma guar e 0,25% de goma xantana na massa não congelada e após 28 dias de armazenamento congelado, respectivamente) indicando uma interação entre as gomas na capacidade de ligar água ao longo do tempo de congelamento.

Apesar do tempo de congelamento ter reduzido a entalpia de fusão, o processo de congelamento foi o principal fator na queda da taxa de fermentação e da produção de gás, pelas leveduras, independentemente do tempo de armazenamento congelado.

No estudo prolongado de vida de prateleira, a adição das gomas reduziu a extensibilidade das massas em relação à formulação sem gomas, para a massa não congelada e na massa descongelada depois de armazenadas por até 70 dias. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o uso da goma xantana (H'3) e principalmente quando combinado com o da goma guar (H'4), modificaram significativamente a resistência à extensão das massas.

Os valores da resistência à extensão, obtidos da formulação sem gomas e com óleo de canola (H'5), em geral foram inferiores aos obtidos da formulação sem gomas e com gordura vegetal (H'1). Apesar da substituição da gordura vegetal hidrogenada pelo óleo de canola ser interessante sob o aspecto nutricional, devido à troca de gordura tipo trans por tipo polinsaturada, os resultados de textura da massa obtidos neste trabalho, indicam que a substituição só pode ser realizada se a formulação for adequadamente modificada.

O desempenho das massas durante a fermentação, analisado pelos parâmetros obtidos das curvas geradas no reofermentômetro, foi fortemente influenciado pelo tempo de armazenamento congelado, enquanto que o uso de gomas não influenciou de forma significativa. Os resultados deste trabalho indicam que o processo e o armazenamento congelado de massas sem fermentar, reduzem a capacidade das leveduras de gerar gás carbônico, e conseqüentemente reduzem o volume do pão após o assamento.

6 BIBLIOGRAFIA

- AACC, APPROVED METHODS OF THE AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS, 9^a ed. Saint Paul: **American Association of Cereal Chemists**, 1995.
- ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables**. New York: Dover Publications, 1964.
- AUTIO, K.; LAURIKAINEN, T. Relationships between flour/ dough microstructure and dough handling and baking properties. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, p. 181-185, 1997.
- AUTIO, K.; SINDA, E. Frozen doughs: rheological changes on yeast viability. **Cereal Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 409-413, 1992.
- 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.
- BAIK, O. D.; MARCOTTE, M.; SABLANI, S. S.; CASTAIGNE, F. Thermal and physical properties of bakery products. **Critical Reviews in Food and Nutrition**, v.41, n.5, p.321-352, 2001.
- BECKER, B. R.; FRICKE, B. Food thermophysical property models. **Int. Comm. Heat Mass Transfer**. v.26, p. 627-636, 1999.
- 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.
- BHATNAGAR, B. S.; CARDON, S.; PIKAL, M. J.; BOGNER, R. H. Reliable determination of freeze-concentration using DSC. **Thermochimica Acta**, v. 425, p. 149-163, 2005.
- 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.
- BNDES, BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2001. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/get4is26.pdf>. Acesso em mar. 2004.
- BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Química de processamento de alimentos**. São Paulo, Varela, 1991.
- BOONSUPTHIP, W.; HELDMAN, D. R. Prediction of frozen food properties during freezing using product composition. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 72, n. 5, p.254-263, 2007.

- BOUKOUVALAS, C. J.; KROKIDA, M. K.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Density and porosity: Literature data compilation for foodstuffs. **International Journal of Food Properties**, v.9, p. 715-746, 2006.
- BRACK, G.; HANNEFORTH, U. Freezing of confectionery dough units in Germany. In KULP, K.; LORENZ, K.; BRÜMMER, J. **Frozen and Refrigerated Doughs and Batters**, Minnesota: AACC 1995. p. 177-192.
- BRANDT, L. Emulsifiers in Baked Goods – Applications, Fev-1996. Disponível em <<http://www.foodproductdesign.com/archive/1996/0296AP.html>>. Acesso em dez. 2002.
- BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento Técnico para o uso de Aditivos Alimentares para Produtos de Panificação e Biscoitos**. Resolução nº 383, de 5 de agosto de 1999a.
- BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Regulamento Técnico sobre Aditivos Utilizados Segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas Funções**. Resolução nº 386, de 5 de agosto de 1999b.
- CALVEL, R. **O pão francês e os produtos correlatos – Tecnologia e prática da panificação**. J. Macedo S.A., 1987. 287p.
- CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids**. Oxford University Press: London, 1959.
- CASEY, G. P.; FOY, J. J. Yeast performance in frozen doughs and strategies for improvement In KULP,K.; LORENZ, K.; BRÜMMER, J. **Frozen and Refrigerated doughs and batters**, AACC: Minnesota, p.19, 1995.
- CASTRO, M. F. Panificação, BUNGE do campo à sua mesa. Disponível em <<http://www.ea.unibh.br/pan.pdf>>. Acesso em maio 2006.
- CHEN, C. S. Relationship between water activity and freezing point depression of food systems. **Journal of Food Science**, v. 52, p. 433-435, 1987.
- 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, 1985a.
- CHEN, C. S. Thermodynamic analysis of the freezing of bread. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v. 18, p. 192-196, 1985b.
- CHOI, Y.; OKOS, M. R. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods In MAGUER, M. L.; JELEN, P. **Food Engineering and Process Applications** vol.1: Transport Phenomena, London: Elsevier Applied Science, 1986, p. 93-101.
- CHOPIN. Reofermentômetro F3. In **Manual de instruções**, s.l: s.n., 2001.
- CLELAND, A. C.; EARLE, R. L. A comparison of methods for predicting the freezing times of cylindrical and spherical foodstuffs. **Journal of Food Science**. v. 44, p. 958-970, 1979.

- COGNÉ, C.; ANDRIEU, J.; LAURENT, P.; BESSON, A.; NOCQUET, J. Experimental data and modeling of thermal properties of ice creams. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 331-341, 2003.
- 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.
- CZUCHAJOWSKA, Z.; POMERANS, Y.; JEFFERS, H. C. Water activity and moisture content of dough and bread. **Cereal Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 128-132, 1989.
- DANISCO BRASIL LTDA. Descrição de produto – PD 16002-8.1 PT – GRINDSTED® LBG 246, s.d.
- DANISCO BRASIL LTDA. Descrição de produto – PD 205292-2.0 PT – GRINDSTED® Guar 178-B, s.d.
- DANISCO BRASIL LTDA. Descrição de produto – PD 208503-6.0 PT – GRINDSTED® Xanthan 200, s.d.
- DECAGON DEVICES, INC. Application Note: **Using Thermal Properties Measurements to Predict Food Temperature During Processing**. Pullman, 1999.
- DECAGON DEVICES, INC. **KD2 Pro User Manual**. Version 4. Pullman, 2006.
- De STEFANIS, V. A. Functional role of microingredients in frozen doughs In KULP, K.; LORENZ, K.; BRÜMMER, J. **Frozen and Refrigerated dough and batters**, Minnesota: AACC, 1995. p. 91-118.
- 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, 2007.
- FASINA, O. O. Thermophysical properties of sweetpotato puree at freezing and refrigeration temperatures. **International Journal of Food Properties**, v. 8, p. 151-160, 2005.
- FONTANA, A. J.; VARITH, J.; IKEDIAKA, J.; REYES, J.; WACKER, B. Thermal properties of selected foods using a dual needle heat-pulse sensor. **An ASAE Meeting Presentation**. Toronto, 1999.
- 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.
- GRENIER, A.; LUCAS, T.; COLLEWET, G.; LeBAIL, A. Assessment by MRI of local porosity in dough during proving: Theoretical considerations and experimental validation using a spin-echo sequence. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 21, p. 1071-1086, 2003.

- GUARDA, A.; ROSELL, C. M.; BENEDITO, C.; GALOTTO, M. J. Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. **Food Hydrocolloids**, v.18, p. 241-247, 2004.
- GUINET, R. Enseignement et formation aux métiers de Bouche, Technologie du pain françaises, Roland Guinet avec la participation de l'école de boulangerie pâtisserie de Paris : Paris, Éditions B.P.I., s.d.
- HAMDAMI, N.; MONTEAU, J. Y.; LeBAIL, A. Effective thermal conductivity of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. **International Journal of Refrigeration**, v. 26, p. 809-816, 2003.
- 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.
- HAVET, M.; MANKAI, M.; LeBAIL, A. Influence of the freezing condition on the baking performances of French frozen dough. **Journal of Food Engineering**, v. 45, n. 3, p. 139-145, 2000.
- HOOPER, F. C.; LEPPER, F. R. Transient heat flow apparatus for the determination of thermal conductivities. **Trans. ASHRAE**, v.56, p. 309-324, 1950.
- HUBINGER, M. D.; BARONI, A. F. Conductividad y difusividad térmica. In J. D. Alvarado; J. M. Aguilera: **Metodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos**. Editora Acribia S.A., Zaragoza, 2001.
- ICC, INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR CEREAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. ICC Standard 107/1 - Determination of the "Falling Number" according to Hagberg - as a Measure of the Degree of Alpha-Amylase Activity in Grain and Flour, 1995. Disponível em <<http://www.icc.or.at/methods3.php#ICC107>>. Acessado em jul. 2005.
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 4 ed. New York: John Wiley, 1996.
- 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.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz - **Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 4 ed. São Paulo, 2005.
- JURY, V.; MONTEAU, J. Y.; COMITI, J.; LeBAIL, A. Determination and prediction of thermal conductivity of frozen part baked bread during thawing and baking. **Food Research International**, v. 40, p. 874-882, 2007.
- KARUNAKAR, B.; MISHRA, K.; BANDYOPADHYAY, S. Specific heat and thermal conductivity of shrimp meat. **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 345-351, 1998.
- KENNY, S.; WEHRLE, K.; DENNEHY, T.; ARENDT E. K. Correlations between empirical and fundamental rheology measurements and baking performance of frozen bread dough. AACC, **Cereal Chemistry**, v. 76, p. 421-425, 1999.

- KUMCUOGLU, S.; TAVMAN, S.; NESVADBA, P.; TAVMAN, I. H. Thermal conductivity measurements of traditional fermented dough in the frozen state. **Journal of Food Engineering**. v. 78, p. 1079-1082, 2007.
- LAAKSONEN, T. J. **Effects of ingredients on phase and state transitions of frozen wheat doughs**. Academic Dissertation. Helsinki, 2001.
- LAAKSONEN, T. J.; ROSS, Y. H. Thermal, dynamic-mechanical, and dielectric analysis of phase and state transitions of frozen wheat doughs. **Journal of Cereal Science**, v. 32, n. 3, p. 281-292, 2000.
- LEE, M. H.; BAEK, M. H.; CHA, D. S.; PARK, H. J.; LIM, S. T. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 345-352, 2002.
- LEIVA, M. L.; HALLSTRÖM, B. The original Plank equation and its use in the development of food freezing rate predictions. **Journal of Food Engineering**, v.58, p. 267-275, 2003.
- LIND, I. The measurement and prediction of thermal properties of food during freezing and thawing – A review with particular reference to meat and dough. **Journal of Food Engineering**. v. 13, p. 285-319, 1991.
- LORENZ, K.; KULP, K. Freezing of dough for the production of breads and rolls in the United States In KULP, K.; LORENZ, K.; BRÜMMER, J. **Frozen and Refrigerated Doughs and Batters**, Minnesota: AACC, 1995. p. 135-154.
- 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.
- MARSH, D. Mixing and dough processing In CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Technology of Breadmaking**, London: Blackie Academic & Professional, 1998. p. 81-119.
- MATTIO, F.; MATUDA, T. G.; TADINI, C. C. Construção de uma sonda linear de aquecimento para determinação da condutividade térmica. In: **VI COBEQ-IC**, Campinas, 2005.
- MATTIO, F.; MATUDA, T. G.; TADINI, C. C. Construção de uma sonda linear de aquecimento para determinação da condutividade térmica da massa de pão congelada. **Produção em Iniciação Científica da Escola Politécnica da USP**, n.3, 1688-1711, 2006.
- 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.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B.; TADINI, C. C. Influence of vegetable shortening and emulsifiers on the unfrozen water content and textural properties

of frozen French bread dough. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.** v. 38, n. 3, p. 275-280, 2005.

MATUDA, T. G.; ROMEU, C. C.; TAVARES, D. T.; PARRA, D. F.; LUGÃO, A. B.; TADINI, C.C. Thermal Analysis and Textural Properties of Frozen French Bread Dough with Different Quantities of Ascorbic Acid In Buera, P. M.; Chanes, J. W.; Lillford, P.; Corti, H. **Water Properties of Food, Pharmaceutical, and Biological Materials**. CRC Press: Boca Raton, 2006, p. 439-444.

MATUDA, T. G.; ROMEU, C. C.; TAVARES, D. T.; TADINI, C. C. Estudo da influência de emulsificantes sobre os parâmetros de textura da massa congelada de pão francês através de um projeto de mistura. **Anais do XIX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**: Recife, 2004.

MILES, C. A.; VAN BEEK, G.; VEERKAMP, C. H. Calculation of thermophysical properties of foods. In R. Jowitt, F. Escher, B. Hallström, H. F. Th Maltert, W. E. L. Spien, G. Vos. **Physical properties of food**. Applied Sci. Publishers: Luxemburgo, 1983.

MIYAWAKI, O.; PONGSAWATMANIT, R. Mathematical analysis of effective thermal conductivity of food materials in the frozen state. **Biosci. Biotech. Biochem.**, v. 58, n. 7, p. 1222-1225, 1994.

MONTEAU, J. Y. Estimation of thermal conductivity of sandwich bread using an inverse method. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 132-140, 2008.

MURAKAMI, E. G.; SWEAT, V. D.; SASTRY, S. K.; KOLBE, E. Analysis of varies design and operating parameters of the thermal conductivity probe. **Journal of Food Engineering**, v. 30, n. 1, p. 209-225, 1996a.

MURAKAMI, E. G.; SWEAT, V. D.; SASTRY, S. K.; KOLBE, E.; HAYAKAWA, K.; DATTA, A. Recommended design parameters for thermal conductivity probes for nonfrozen food materials. **Journal of Food Engineering**, v. 27, p. 109-123, 1996b.

NAHOR, H. B.; SCHEERLINCK, N.; VAN IMPE, J. F.; NICOLAÏ, B. M. Optimization of the temperature sensor position in a hot wire probe set up for estimation of the thermal properties of foods using optimal experimental design. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 103-110, 2003.

NAKAMURA, M.; KURATA, T. Effects of L-ascorbic acid on the rheological properties of wheat flour dough. **Cereal Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 647-650, 1997.

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.

NGADI, M. O.; CHINNAN, M. S.; MALLIKARJUNAN, P. Enthalpy and heat capacity of fried shrimp at freezing and refrigeration temperatures. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.** v. 36, p. 75-81, 2003.

NUNES, A. S.; PARK, K. J.; FABBRO, I. M. D.; PARK, K. J. B.; BROD, F. P. R. Métodos de determinação experimental da condutividade e difusividade térmica

- de materiais biológicos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (SBCTA)**, v. 36, n. 1, p. 55-68, 2002.
- O'NEILL, M. J. Measurement of specific heat functions by differential scanning calorimetry. **Analytical Chemistry**, v. 38, n. 10, p. 1331-1336, 1966.
- OHLSSON, T. The measurement of thermal properties. In R. Jowitt, F. Escher, B. Hallström, H. F. Th Maltert, W. E. L. Spien, G. Vos. **Physical properties of food**. Applied Sci. Publishers: Luxemburgo, 1983.
- PARK, K. J.; MURR, F. E. X.; SALVADEGO, M. Construção de um sistema de medição da condutividade térmica pelo método da sonda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, v. 1, p. 7-10, 1997.
- PASQUET, A. Gomas: Utilização e aspectos reológicos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (SBCTA)**, v. 33, p. 86-97, 1999.
- 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.
- PENFIELD, M. P.; CAMPBELL, A. M. **Experimental Food Science**, San Diego: Academic Press, 1990. 541p.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook on CD-ROM (LAN Version)**, McGraw-Hil, 1999.
- PHAM, Q. T. Analytical method for predicting freezing times of rectangular blocks of foodstuffs. **International Journal of Refrigeration**. v. 8, p. 43-47, 1985.
- PHAM, Q. T. Calculation of bound water in frozen food. **Journal of Food Science**. v. 52, p. 210-212, 1987.
- PHAM, Q. T. Extension to Planck's equation for predicting freezing times of foodstuffs of simple shapes. **International Journal of Refrigeration**. v. 7, p. 377-383, 1984.
- PHAM, Q. T. Prediction of calorimetric properties and freezing time of foods from composition data. **Journal of Food Engineering**. v. 30, p. 95-107, 1996.
- PHAM, Q. T. Simplified equation for predicting freezing time foodstuffs. **Journal of Food Technology**. v. 21, p. 209-219, 1986.
- PIZZINATTO, A. Qualidade da farinha de trigo: conceito, fatores determinantes, parâmetros de avaliação e controle. Apostila de curso, Chocotec-ITAL, Campinas, 1997.
- QUAGLIA, G. **Ciencia y Tecnología de la Panificación**. Zaragoza: Acribia, 1991. 485p.
- QUEIROZ, G. M. **Determinação de propriedades termofísicas do pão tipo francês durante o processo de assamento**. 2001. 152p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.
- RAHMAN, S. **Food Properties Handbook**, New York: CRC Press, 1995. 500p.

- RASK, C. Thermal properties of dough and bakery products: A review of published data. **Journal of Food Engineering**, v. 9, n. 3, p. 167-193, 1989.
- RESENDE, J. V.; SILVEIRA Jr, V. Medidas da condutividade térmica efetiva de modelos de polpas de frutas no estado congelado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 1, p. 177-183, 2002.
- 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.
- RIBOTTA, P. D.; LEÓN, A. E.; AÑÓN, M. C. Effect of freezing and frozen storage on the gelatinization and retrogradation of amylopectin in dough baked in a differential scanning calorimeter. **Food Research International**, v. 36, p. 357-363, 2003.
- 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.
- ROSELL, M. C.; 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.
- RUPÉREZ, P.; BRAVO, L. Oligofructanos y gomas. In: Lajolo, F. M.; Calixto, F. S.; Penna, E. W.; Menezes, E. W. **Fibra Dietética en Iberoamérica: Tecnología y Salud. Obtención, Caracterización, Efecto Fisiológico y Aplicación en Alimentos**. Varela: São Paulo, 2001.
- 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.
- 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.
- SCHWARTZBERG, H. G. Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. **Journal of Food Science**, v. 41, p. 152-156, 1976.
- SHARADANANT, R.; KHAN, K. Effect of hydrophilic gums on frozen dough: I. Dough quality. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 6, p. 764-772, 2003a.
- SHARADANANT, R.; KHAN, K. Effect of hydrophilic gums on frozen dough: II. Bread characteristics. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 6, p. 773-780, 2003b.
- SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE PANIFICAÇÃO (SINDIPAN). São Paulo. 2004. Perfil de mercado. Disponível em < <http://www.sindipan.org.br/analise/perfset.htm>>. Acesso em março de 2008.
- SINGH, R. P. Thermal diffusivity in food processing. **Food technology**. v. 36, p. 87-91, 1982.

- SMS, STABLE MICRO SYSTEMS. Extensibility of Dough and Measure of Gluten Quality (TA-XT2 application study REF: DOU1/KIE), 1995.
- STAMPFLI, L.; NERSTEN, B. Emulsifiers in bread making, Review. **Food Chemistry**, v.52, n. 4, p. 353-360, 1995.
- STAUFFER, C. E. **Functional Additives for Bakery Foods**. New York: AVI Books, 1990. 279p.
- STAUFFER, C. E. Principles of Dough formation In CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L.S. **Technology of Breadmaking**, London: Blackie Academic & Professional, 1998. p. 262-295.
- SUCCAR, J. Estimation of thermophysical properties of food at freezing temperatures. **ASHAE Transaction**, part B, p. 312-332, 1985.
- SWEAT, V. E.; HAUGH, C. G. A thermal conductivity probe for small food samples. **Transactions of the ASAE**, v.17, n. 1, p. 56-58, 1974.
- TAVMAN, S. Measurement of effective thermal conductivity of wheat as a function of moisture content. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 25, n. 5, p. 733-741, 1998.
- TOCCI, A. M.; FLORES, E. S. E.; MASCHERONI, R. H. Enthalpy, heat capacity and thermal conductivity of boneless mutton between -40 and +40 °C. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.** v. 30, p. 184-191, 1997.
- WANG, D. Q.; KOLBE, E. Thermal properties of surimi analyzed using DSC. **Journal of Food Science**, v. 56, n. 2, p. 302-308, 1991.
- WILLIAMS, T.; PULLEN, G. Functional ingredients In CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. **Technology of Breadmaking**, London: Blackie Academic & Professional, 1998. p. 45-80.
- ZHU, S.; RAMASWAMY, H. S.; MARCOTTE, M.; CHEN, C.; SHAO, Y.; LeBAIL, A. Evaluation of thermal properties of food materials at high pressures using a dual-needle line-heat-source method. **Food Engineering and Physical Properties**, v. 72, n. 2, p. 49-56, 2007.