

OTIMIZAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE XANTANA E HPMC NA QUALIDADE DE PÃO SEM GLÚTEN

OPTIMIZATION OF INTERACTION BETWEEN XANTHAN AND HPMC IN THE QUALITY OF GLUTEN-FREE BREAD

OPTIMIZACIÓN DE LA INTERACCIÓN ENTRE XANTÁN Y HPMC EN LA CALIDAD DEL PAN SIN GLUTEN

Daniel Wallison de JESUS¹, Ana Carolina Panini SILVA², Silvia Ainara Cardoso AGIBERT³, Rosana Mendes ROVERSI⁴

Resumo: Para melhorar o crescimento e a resistência a deformação dos pães sem glúten testou-se as gomas xantana e hidroxipropilmetilcelulose através do Delineamento Composto Central Rotacional com duas variáveis: Fase 1: xantana (de 0,5 a 2,0%) e água (de 60,0 a 180,0%); Fase 2: hidroxipropilmetilcelulose (de 0 a 6,0%) e xantana (de 0 a 3,0%). Através da metodologia de superfície de resposta concluiu-se que formulações com água entre 99,0% e 140,0%, xantana entre 1,5% e 2,5% e hidroxipropilmetilcelulose entre 2,0% e 3,5% apresentaram os melhores resultados para as características físicas analisadas (volume específico, altura e firmeza).

Palavras-chave: Crescimento. Textura. Firmeza. Retrogradação. Hidrocolóides

Abstract: To improve the growth and deformation resistance of gluten-free breads, xanthan and hydroxypropylmethylcellulose gums were tested using the Central Rotational Composite Design with two variables: Phase 1: xanthan (from 0.5 to 2.0%) and water (from 60 to 180%); Phase 2: hydroxypropylmethylcellulose (from 0 to 6.0%) and xanthan (from 0 to 3%). Through the Response Surface Methodology it was concluded that formulations with water between 99% and 140%, xanthan between 1.5% and 2.5% and hydroxypropylmethylcellulose between 2.0% and 3.5% showed the best results for the physical characteristics analyzed (specific volume, height and texture).

Keywords: Growth. Texture. Firmness. Retrogradation. Hydrocolloids.

Resumen: Para mejorar el crecimiento y resistencia a la deformaciónde los panes sin gluten, se probaron las gomas de xantano e hidroxipropilmetilcelulosa utilizando el diseño compuesto rotativo central con dos variables: Fase 1: xantano (de 0.5 a 2.0%) y água (de 60 a 180%); Fase 2: hidroxipropilmetilcelulosa (de 0 a 6.0%) y xantano (de 0 a 3%). A través de la Metodología de superficie de respuesta, se concluyó que las formulaciones con água entre 99% y 140%, xantano entre 1.5% y 2.5% e hidroxipropilmetilcelulosa entre 2.0% y 3.5% mostraron los mejores resultados para el Características físicas analizadas (volumen específico, altura y textura). **Palabras clave**: Crecimiento. Textura. Firmeza. Retrogradación. Hidrocoloides.

Submetido 30/04/2020

Aceito 10/03/2021

Publicado 28/04/2021

¹ Técnico em Alimentos. IFSP/São Roque. daniel dwj@outlook.com ORCID: 0000-0002-0119-3559

² Técnico em Alimentos. IFSP/São Roque. anabeijos.ps@gmail.com_ORCID: 0000-0002-3504-2329

³ Doutor. IFSP/Barretos. silvia.agibert@ifsp.edu.br ORCID: 0000-0001-9438-7872

⁴ Mestre. IFSP/São Roque. rosana.mendes@ifsp.edu.br. ORCID: 0000-0001-9224-4384



Introdução

Produtos de panificação, tais como pães, bolos, biscoitos e massas, são elaborados desde a antiguidade com farinha de trigo. A farinha do trigo possui duas proteínas (glutenina e gliadina) que quando em quantidades adequadas, umedecidas e trabalhadas mecanicamente se unem quimicamente formando uma estrutura complexa denominada rede de glúten. O glúten é responsável pelas propriedades físicas e estabilidade de textura de produtos de panificação, ou seja, pela elasticidade e resistência da massa, e pelas deformações mecânicas dos produtos antes e após o assamento, respectivamente (Ribeiro & Seravalli, 2007; Damodaran et al., 2010; Wang et al., 2017).

Parte da população mundial apresenta alergia ou intolerância às proteínas presentes no glúten. Esta disfunção se manifesta pela alteração na digestibilidade dos alimentos provocada pela inflamação da mucosa intestinal que desencadeia uma enfermidade no sistema imunológico, conhecida como doença celíaca (Catassi Et Al., 2014; Davis, 2015). Além disso, a procura por produtos sem glúten por não celíacos aumentou significativamente nos últimos anos, estendendo o mercado de produtos sem glúten a pessoas que, embora não apresentem os sintomas clássicos dos celíacos, relatam reações orgânicas diversas que foram relacionadas à ingestão de glúten, o que tem levado os profissionais da saúde a indicarem uma dieta isenta de glúten a pacientes com essas queixas (Nierenberg, 2016).

A farinha de arroz é o substituto da farinha de trigo mais utilizado na produção de alimentos sem glúten em razão de apresentar sabor suave, cor branca e hipoalergenicidade (Neumann; Bruemer, 1997). Outros ingredientes empregados frequentemente são farinhas e amidos à base de outros cereais e tubérculos, como o milho, a batata e a mandioca. Estes ingredientes são aplicados em diversas combinações para substituir a farinha de trigo em produtos de panificação e massas alimentícias isentas de glúten, buscando-se alcançar características físicas e sensoriais próximas aos produtos à base de trigo (Clerici; El-Dash, 2006; Almeida, 2011; Zannini et al., 2012; Capriles; Arêas, 2014).

Ao utilizar outros cereais para substituir o trigo, que não possuem as proteínas que formam a rede de glúten, a massa não desenvolve a mesma elasticidade e resistência para retenção dos gases da fermentação inerentes à massa de glúten, consequentemente, o resultado na textura, no volume e na resistência dos pães são diferentes daqueles que são elaborados com trigo (Storck et al., 2009).



A adição de ingredientes que favoreçam a retenção dos gases provenientes da fermentação, e consequentemente exerçam influencia no volume de expansão da massa tem sido objeto de estudo ao longo da última década por vários autores, na busca de otimização das características sensoriais dos pães sem glúten (Vivas, 2013; Ronda Et Al., 2009; Storck Et Al., 2009; Ngemakwe Et Al., 2015). Além das proteínas e enzimas que são adicionadas às formulações com a intenção de melhorar as propriedades reológicas e a qualidade final de pães sem glúten, as gomas ou os hidrocolóides, carboidratos de alto peso molecular, são usados em formulações sem glúten para promover gelificação e espessamento, retenção de água e melhoria de textura (Wang et al., 2017). Com o aumento da viscosidade e da elasticidade da massa é possível melhorar a retenção dos gases fermentativos, bem como auxiliar na maciez através da retenção de umidade e interação com o amido, especialmente com a amilose, reduzindo a retrogradação, sendo tais características dependentes do tipo e da quantidade dos hidrocolóides utilizados (Gambus Et Al., 2007; Kohajdova; Karovicová, 2009).

A goma xantana é um polissacarídeo de origem microbiana, e suas soluções são caracterizadas por alta viscosidade, mesmo em baixas concentrações. Na comparação entre vários hidrocolóides quanto ao efeito nas características do pão sem glúten, a goma xantana apresentou um resultado superior influenciando positivamente na expansão do volume, na da firmeza do miolo e na redução da retrogradação (LAZARIDOU et al., 2007; GAMBUS et al., 2007; GALLAGHER et al., 2004). Segundo Gambus et al. (2007), a conformação estrutural da goma xantana em solução é responsável pela sua interação com a amilose, sendo que a matriz do gel formado inibe a aglomeração da gordura e a retrogradação do amido, melhorando a estrutura e a aparência dos pães sem glúten.

A hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é um hidrocolóide produzido pela adição de grupos metílicos e hidroxipropílicos na cadeia de celulose resultando em um polímero com alta solubilidade em água e afinidade com a fase não polar, duplicidade que auxilia na uniformidade da massa e estabilidade de emulsão durante a panificação e no aumento da absorção de água da massa. A melhoria da retenção de gás é atribuída à formação de filmes interfaciais nos limites das células de gás que conferem alguma estabilidade à expansão de gás. Seus efeitos funcionais sobre as propriedades da massa sem glúten são o aumento da viscosidade da massa, a retenção de gases, a retenção de umidade, melhorando as



características sensoriais do miolo, como maciez e textura, e o aumento do volume do pão (Hüttner; Arendt, 2010; Smith Et Al., 2012; Ngemakwe Et Al., 2015).

A água influencia a reologia e a viscosidade da massa, pois é responsável pela hidratação das proteínas, pela ativação da enzima amilase das farinhas e pela gelificação do amido. A quantidade de água depende do tipo e da quantidade de proteína e amido presentes na massa. Portanto, o teor de água e sua distribuição desempenham um papel importante nas propriedades do pão, como maciez do miolo, crocância da crosta e prazo de validade; por isso definir a concentração ideal de água para produtos de panificação sem glúten é um desafio (Zannini Et Al., 2012; Ngemakwe Et Al., 2015).

Como a viscosidade da massa depende da quantidade de água e de hidrocolóides adicionados, este estudo objetivou analisar o efeito da interação da água, da goma xantana e de HPMC e indicar a melhor combinação entre eles para se obter um aumento no crescimento e na resistência à deformação de pães de fôrma sem glúten.

Material e métodos

As massas de pães de fôrma sem glúten foram preparadas em batedeira planetária de 5 kg (marca BRAESI, modelo BP-06), onde os ingredientes foram sequencialmente adicionados ao equipamento numa velocidade média de mistura, por 4 minutos [400 g·kg⁻¹ farinha de arroz (Comércio de Cereais Maninho Ltda, Rio Grande do Sul, Brasil), 200 g·kg⁻¹ fécula de mandioca prata (INCOL, Paraná, Brasil), 200 g·kg⁻¹ amido de milho (Cargill, São Paulo, Brasil), 100 g·kg⁻¹ clara de ovo desidratada (DIM Alimentos, São Paulo, Brasil), 50 g·kg⁻¹ óleo de soja (Cargill, São Paulo, Brasil), 50 g·kg⁻¹ acúcar refinado (União, São Paulo, Brasil), 20 g·kg⁻¹ fermento biológico liofilizado instantâneo (Fleischmann, Rio de Janeiro, Brasil), 20 g·kg⁻¹ cloreto de sódio (Refinaria Nacional de Sal S.A., Rio de Janeiro, Brasil), 5 g·kg⁻¹ antimofo (Rizzato, Casa do Confeiteiro, São Paulo, Brasil)]. As goma xantana (Art Alimentos) e HPMC (Wellence 47129 – Dow Chemical do Brasil, São Paulo) foram adicionadas nas concentrações apresentadas no planejamento experimental (tabelas 1ª e 1b). Formas de alumínio previamente untada com desmoldante Art Alimentos e Aditivos, de dimensões 21 cm (largura) x 9 cm (profundidade) x 6 cm (altura), foram preenchidas com 550g de massa, que em seguida foram fermentadas em estufa a 40°C por 30 a 40 minutos, até atingir o topo da forma. O assamento ocorreu em forno a gás estático Venâcio pré-aquecido a



180°C por 35 minutos. Cada formulação foi assada em uma fornada de três pães, em dias diferentes, sendo elaboradas de duas a três formulações em cada dia devido a impossibilidade de dedicação de tempo integral do aluno bolsista.

Os testes foram conduzidos em duas etapas, para as quais foram estruturados delineamentos do tipo composto central rotacional (DCCR) 2^2 constituídos por quatro pontos axiais ($\alpha = 1,414$) com três repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (Tabela 1). As variáveis dependentes de resposta consideradas nesse para indicar a qualidade dos pães sem glúten foram: altura da fatia central, volume específico e firmeza instrumental.

A mensuração das propriedades físicas, que expressam a qualidade do pão de fôrma sem glúten, foi realizada em triplicata. A altura da fatia central foi medida em com régua, sobre uma folha de papel quadriculado para facilitar a medição (cm). O volume específico (V.E.) foi calculado como a razão entre o volume e o peso do pão (cm³·g⁻¹), em que o volume foi determinado pelo método de deslocamento de semente de painço (Pizzinatto et al., 1993). A firmeza instrumental (g), medida de resistência à compressão, das fatias de pães de fôrma de 25 mm (cortadas manualmente com auxilio de uma régua) condicionadas a 25°C, foram conduzidas em analisador de Firmeza TA.XT plus (Stable Micro Systems, Godalming, UK) usando uma sonda de alumínio de 25 mm, ligada a célula de carga de 50 kg, velocidade de 2,0 mm·s⁻¹ e força de gatilho de 5,0 g para comprimir o centro do miolo em 40% da espessura original da fatia (Schober et al., 2007).

A influência do teor de água em relação ao teor de goma xantana (Zona Cerealista, São Paulo, Brasil) sobre as propriedades físicas do pão de fôrma sem glúten, conforme os níveis de variação estão indicados na primeira etapa das Tabelas 1ª e 1b. O intervalo de concentração de goma xantana e água foram estimados através de levantamento bibliográfico (Almeida, 2011; Hager & Arendt, 2013; Capriles, 2014, Dow Chemical, 2016). Na segunda etapa, o teor de água foi fixado em 120%, e as variáveis independentes estudadas para otimização da formulação do pão de fôrma sem glúten foram: teor de goma xantana e teor de HPMC (Wellence 47129 – Dow Chemical do Brasil, São Paulo), conforme os níveis de variação indicados na Tabela 1. O teor dos demais componentes da formulação foi mantido constante.

As faixas de variação entre os limites inferior e superior na segunda etapa para as variáveis independentes foram estabelecidas a partir dos testes realizados no DDCR da



primeira etapa onde se definiu o teor de água para ser fixado na segunda etapa. Modelos de segunda ordem foram empregados para gerar superfícies de resposta. Para avaliação estatística considerou-se tanto o ajuste dos dados nos modelos gerados através do cálculo do coeficiente de determinação (R²) obtido pela razão do quadrado médio de falta de ajuste e erro puro, como a significância da regressão através da distribuição de Fisher (teste F) determinada pela razão entre a regressão quadrática média e o quadrado médio de o resíduo. Os dados foram tratados estatisticamente com o auxílio do software *Statistica*®, versão 7.0 (STATSOFT, USA, 2007), de forma a assegurar a validade dos coeficientes em um intervalo de confiança de no máximo 90%.

Tabela 1a. Planejamento Composto Central Rotacional utilizado para otimização de formulação de pão de fôrma sem glúten. Primeira fase

| | e formulação de pao de forma sem gluten. Elimena lase | | | | | | | |
|--------|---|------------------------|----------------|-----------------------|--|--|--|--|
| Ensaio | | Primeir | a etapa | | | | | |
| | Goma xa | ntana | Água | | | | | |
| | (%) | (*g/Kg ⁻¹) | (%) | (g/Kg ⁻¹) | | | | |
| 1 | 0,84 (-1) | 8,40 | 78,30 (-1) | 783,00 | | | | |
| 2 | 4,30 (+1) | 43,00 | 78,30 (-1) | 783,00 | | | | |
| 3 | 0,84 (-1) | 8,80 | 161,60 (+1) | 1616,00 | | | | |
| 4 | 4,30 (+1) | 43,00 | 161,60 (+1) | 1616,00 | | | | |
| 5 | 2,75 (0) | 27,50 | 120,00 (0) | 1200,00 | | | | |
| 6 | 2,75 (0) | 27,50 | 120,00 (0) | 1200,00 | | | | |
| 7 | 2,75 (0) | 27,50 | 120,00 (0) | 1200,00 | | | | |
| 8 | 0,50 (-1,44) | 5,00 | 60,00 (-1,44) | 600,00 | | | | |
| 9 | 2,75 (0) | 27,50 | 60,00 (-1,44) | 600,00 | | | | |
| 10 | 5,00 (+1,44) | 50,00 | 120,00 (0) | 1200,00 | | | | |
| 11 | 2,75 (0) | 27,50 | 180,00 (+1,44) | 1800,00 | | | | |

^{*}Calculado sobre o peso da farinha de arroz, do amido de milho e polvilho

Tabela 1b. Planejamento Composto Central Rotacional utilizado para otimização de formulação de pão de fôrma sem glúten. Segunda fase

| Ensaio | | Segunda | a etapa | |
|--------|--------------|----------------|-----------|---------------|
| | Goma x | kantana | HP | MC |
| | (%) | $(*g/Kg^{-1})$ | (%) | (g/Kg^{-1}) |
| 1 | 0,46 (-1) | 4,60 | 0,91 (-1) | 9,10 |
| 2 | 2,54 (+1) | 25,40 | 0,91 (-1) | 9,10 |
| 3 | 0,46 (-1) | 4,60 | 5,08 (+1) | 50,80 |
| 4 | 2,54 (+1) | 25,40 | 5,08 (+1) | 50,80 |
| 5 | 1,50 (0) | 15,00 | 3,00 (0) | 30,00 |
| 6 | 1,50 (0) | 15,00 | 3,00 (0) | 30,00 |
| 7 | 1,50 (0) | 15,00 | 3,00 (0) | 30,00 |
| 8 | 0,00 (-1,44) | 0,00 | 3,00 (0) | 30,00 |



| 9 | 1,50 (0) | 15,00 | 0,00 (-1,44) | 0,00 |
|----|--------------|-------|--------------|-------|
| 10 | 3,00 (+1,44) | 30,00 | 3,00 (0) | 30,00 |
| 11 | 1,50 (0) | 15,00 | 6,00 (+1,44) | 60,00 |

^{*}Calculado sobre o peso da farinha de arroz, do amido de milho e polvilho

Resultados e discussão

Na primeira etapa onde as variáveis independentes do planejamento composto central rotacional foram o teor de goma xantana e o teor de água, os resultados médios para as variáveis estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados das análises dos pães elaborados com variação de goma xantana e água.

| Análises | | | | | E | NSAIO | S | | | | |
|--|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| Propriedades Físicas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Altura da fatia (cm) | 8,5 | 8,0 | 11,5 | 13,5 | 13,5 | 11,0 | 12,5 | 11 | 8,0 | 13,5 | 10,0 |
| V.E. (cm ³ .g ⁻¹) | 2,5 | 2,1 | 2,5 | 2,3 | 2,6 | 2,5 | 2,6 | 2,7 | 2,0 | 2,4 | 2,4 |
| Firmeza (g) | 2771 | 3867 | 888 | 2802 | 702 | 1184 | 939 | 1373 | 8371 | 1861 | 735 |

Na análise estatística para as respostas altura da fatia central e V.E. (Tabelas 3), verificou-se que os modelos propostos não presentaram falta de ajuste dos dados, portanto podem ser utilizados para realizar as previsões dentro da faixa experimental e explicar as variações na altura da fatia central e no V.E. decorrentes das mudanças nos teores de água e goma xantana, gerando a Equação 1 e a Equação 2 com coeficiente de determinação $R^2 = 0.82$ e $R^2 = 0.94$, respectivamente. Para firmeza instrumental houve falta de ajusta de dados significativa, portanto, o modelo não deve ser considerado para esse critério. Essa ocorrência pode ser explicada pela deformação apresentada pelos pães nas formulações com alto teor de água e goma xantana, o que dificultou a realização da análise de firmeza pois as fatias não apresentaram uniformidade na área de inserção da sonda (Figura 1).



Figura 1. Fatias normais e colapsadas, determinação de firmeza instrumental

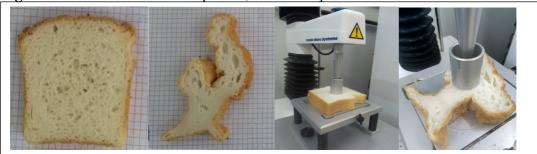


Tabela 3. ANOVA para as respostas das variáveis V.E. (ml/g), Altura (cm) e Firmeza (g)

| | | Regressão | Resíduo | Falta de ajuste | Erro puro | Total |
|-------------------|--------|-----------|---------|--------------------|-----------|----------|
| | SQ | 0,42 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,45 |
| 37 E | GL | 5 | 5 | 3 | 2 | 10 |
| $V.E.$ (cm^3/g) | MQ | 0,08 | 0,01 | 0,01 | 0 | |
| (cm /g) | Fc | 14,32 | | 2,25 | | |
| | Ft(5%) | 5,05 | | 19,16 | | |
| | SQ | 37,45 | 8,03 | 4,86 | 3,17 | 45,48 |
| A 14 | GL | 5 | 5 | 3 | 2 | 10 |
| Altura (cm) | MQ | 7,49 | 1,61 | 1,62 | 1,58 | |
| (CIII) | Fc | 4,66 | | 1,02 | | |
| | Ft(5%) | 5,05 | | 19,16 | | |
| | SQ | 42070584 | 8649100 | 8533025 | 116075 | 50719684 |
| | GL | 5 | 5 | 3 | 2 | 10 |
| Firmeza | MQ | 8414117 | 1729820 | 2844342 | 58037,5 | |
| (g) | Fc | 4,86 | | 49,01 | | |
| | Ft(5%) | 5,05 | | 19,16 | | |

SQ: Soma dos Quadrados; GL: grau de liberdade; MQ: Quadrado médio; Fc: F calculado; Ft: F tabelado a α 0.05

De acordo com o parâmetro Fc (F calculado) e Ft (F tabelado), para a regressão e para o ajuste, existe diferença significativa entre as amostras para V.E. (p<0,05) e para altura (p<0,05 e p<0,1 respectivamente) e não houve falta de ajuste nos modelos propostos. Para firmeza, a falta de ajuste foi significativa Fc>Ft.

Os coeficientes de regressão para as respostas Altura e V.E. bem como sua significância estatística estão sumarizados na Tabela 4. A partir deles obteve-se as equações 1 e 2.



Tabela 4: Coeficientes de regressão do modelo para as variáveis resposta Altura e V.E.

| | Coeficiente de Regressão | | | | |
|----------------|--------------------------|-----------------------|--|--|--|
| fatores | Altura | V.E. | | | |
| intercepção | 12,326 ^s | 2,59 ^s | | | |
| Xantana L | 0,626 ^{NS} | -0,1266 ^s | | | |
| Água L | 1,397 ^s | 0,098 ^s | | | |
| Xantana Q | -0,111 ^{NS} | -0,0231 ^{NS} | | | |
| Água Q | -1,679 ^s | -0,1996 ^s | | | |
| Xantana & Água | 0,625 ^{NS} | 0,0558 ^{NS} | | | |
| R2 (%) | 83 ^{NS} | 92 ^{NS} | | | |
| Erro puro | 3,17 ^{NS} | 0,007 ^{NS} | | | |

Significância estatística para: S para < 0,05; NS Não significativo.

e

$$V.E. = 2,\!59 - 0,\!1266[goma\ xantana] + 0,\!098[\acute{a}gua] - 0,\!1996[\acute{a}gua]^2 \qquad R^2 = 0,\!94\,(2)$$

A partir da superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 2) observou-se que o aumento do teor de água até 150% afetou positivamente a altura da fatia central, porém acima deste nível houve redução da mesma refletindo a função linear e quadrática do modelo. Portanto, para obter a maior altura da fatia central o teor de água deve estar entre 120% e 150%. A variação do teor de goma xantana não influenciou significativamente a altura da fatia central (p<0,1). Os pães com teor de goma xantana acima de 2,75% e teor de água acima de 120% embora tenham alcançado altura importante, apresentaram grave deformação após o resfriamento. Portanto essas condições devem ser evitadas.

+16,Altura da fatia 0 +14,0 +12.0 +10,0 +1,08,0

Figura 2. Superfície de Resposta para a variável dependente altura da fatia central em função das variáveis independentes (xantana e água) para o pão de fôrma sem glúten

De acordo com a Figura 3, o aumento do teor de água promoveu maior volume

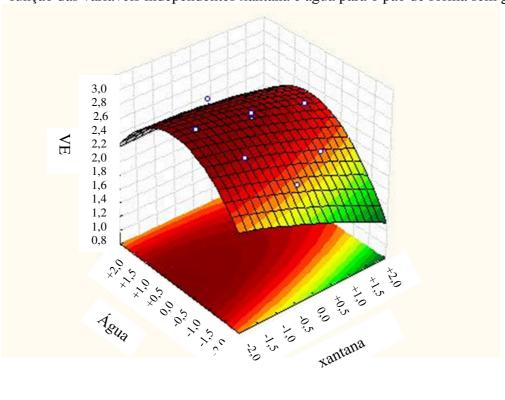
específico (V.E.) em formulações com até 140% de água, iniciando uma curva descendente a partir desse ponto. Portanto, considerando a superfície de resposta gerada pela equação 2, para otimização do V.E. a faixa ótima de teor de água foi de 99% a 140%. O aumento do teor de goma xantana aumentou a viscosidade da massa e o efeito observado foi similar à redução do teor de água, ou seja, em maiores quantidades ocorre a redução da elasticidade dificultando o desenvolvimento da fermentação. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento excessivo da viscosidade da massa, que dificulta a expansão dos gases da fermentação que foi mantida em condições de tempo constante durante todos os experimentos. O ponto médio de água com baixo teor de goma xantana produziu os melhores efeitos no volume específico, sem deformação.

Este mesmo efeito foi observado por Gambus et al. (2007), que afirmaram que o uso de até 2% de goma xantana afeta positivamente o volume específico e reduz o endurecimento



do pão, ocasionado pelo fenômeno de retrogradação do amido, responsável pelo envelhecimento do pão.

Figura 3. Superfície de Resposta para a variável dependente V.E. (ml/g) em função das variáveis independentes xantana e água para o pão de fôrma sem glúten.



Fundamentado na ferramenta estatística que gerou a superfície de resposta, a respectiva equação e o coeficiente de correlação, considerando que valores desse coeficiente acima de 0,80 representam um indicador de uma correlação de dados significativa, todas as conclusões desse trabalho foram baseados nessa análise com a indicação da melhor faixa de aplicação das variáveis estudadas que amplia os resultados pontuais obtidos com as amostras, razão pela qual essa ferramenta estatística foi aplicada. Portanto, seguindo essa premissa, a faixa de trabalho recomendada para obtenção do melhor V.E. foi o teor de goma xantana menor que 0,84% e teor de água entre 99 a 140%.

Em estudo realizado por Gallagher et al. (2004), a variação do teor de água nas formulações de pães sem glúten foi o constituinte que mais influenciou no V.E. e na maciez, sendo o valor otimizado de 79% de água. Da mesma forma, Sabanis e Tzia (2011),



encontraram uma relação linear e quadrática como resultante da variação do teor de água no V.E. e linear na firmeza, ou seja, o maior teor de água corresponde à maior maciez.

A quantidade de água altera a viscosidade e a elasticidade da massa, que por sua vez influenciam na sua capacidade de retenção de gases e no tamanho das bolhas formadas na fermentação. A baixa viscosidade permite a formação de bolhas muito grandes, o que pode promover o colapso da estrutura após assamento, enquanto que quando a viscosidade está muito alta, devido à pouca água ou muito hidrocolóide, observa-se a redução da elasticidade da massa dificultando a expansão (Ngemakwe et al., 2015).

Hager e Arendt (2013), estudaram o efeito de goma xantana e água em pães sem glúten elaborados com diferentes tipos de farinhas, e observaram que: a adição de goma xantana teve um efeito linear negativo no volume do pão com todas as farinhas; o aumento do teor de água até 130% gerou maiores volumes específicos e reduziu linearmente a dureza do miolo; a goma xantana não apresentou efeito na firmeza quando adicionada à farinha de arroz. Esses resultados estão muito próximos ao encontrado no presente estudo.

O cruzamento dos melhores resultados para ambas variáveis altura e volume, sugere que combinações entre 99% e 140 % de teor de água e de goma xantana entre 0,5% e 1,8% apresentarão as melhores condições de respostas nesses atributos.

Na segunda etapa do trabalho, o teor de água foi fixado em 120% e as variáveis as variáveis independentes foram o teor de goma xantana (%) e o teor de HPMC (%). Da mesma forma que no planejamento anterior, foram observados resultados médios para as variáveis dependentes que indicam a qualidade do pão de fôrma sem glúten: altura da fatia central (cm), volume específico (V.E.) (cm³.g⁻¹) e firmeza (g), os quais estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Determinações de qualidade dos pães elaborados com variação de xantana e HPMC.

| Análises | | Ensaios | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Propriedades Físicas | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Altura da fatia central (cm) | 10,5 | 8,5 | 8,5 | 8,5 | 10,6 | 11,5 | 10,2 | 9,5 | 9 | 8,6 | 7,5 |
| V.E. $(cm^3 \cdot g^{-1})$ | 1,77 | 2,34 | 2,21 | 2,19 | 2,52 | 2,75 | 2,65 | 2,47 | 2,45 | 2,45 | 2,06 |
| Firmeza (g) | 1144 | 1168 | 1510 | 1570 | 1261 | 1315 | 1375 | 1137 | 1061 | 1659 | 1735 |

De acordo com os resultados da análise de variância para os atributos altura da fatia central, V.E. e firmeza (tabelas 7 e 8) os valores de F_c para o Falta de ajuste não são significativos, ou seja, os respectivos modelos gerados e suas equações 3, 4 e 5 podem ser utilizados para representação dos dados experimentais (p<0,05). O Fc para a regressão foi significativo (p<0,05) apenas para a Altura e Firmeza com R² de 92 e 84% respectivamente. Os dados experimentais obtidos para a variável V.E. não apresentaram regressão significativa a p<0,05 e o R² foi de apenas 0,65, ou seja, o modelo explica 65% dos dados experimentais. Porem como não houve falta de ajustes, também consideramos o modelo gerado para essa variável. O baixo coeficiente de correlação dos dados pode ser explicado por erros experimentais, sendo a realização dos ensaios em dias diferentes implica em variações experimentais de difícil controle como a condições de temperatura do ambiente, que atua no desenvolvimento da fermentação e consequentemente, em todos os atributos analisados, mesmo em se mantendo padronizada as demais condições.

$$Altura = 10,77 - 0,803[goma\ xantana]^2 - 1,02[HPMC]^2 \qquad \qquad R^2 = 0,92 \qquad (3)$$

$$Firmeza = 1315,2 + 102,72[goma\ xantana] + 213,4[HPMC]$$
 $R^2 = 0,87$ (4)

$$V.E. = 2,63 - 0,14[goma\ xantana]^2 - 0,24[HPMC]^2$$
 $R^2 = 0,65$ (5)

Tabela 7. Resultado da ANOVA para determinação da Altura (cm), Firmeza (g)

| | | Regressão | Resíduo | Falta de ajuste | Erro puro | Total |
|----------------|--------|-----------|----------|--------------------|-----------|----------|
| | SQ | 15,78953 | 1,11556 | 0,22890 | 0,88667 | 16,90509 |
| A 160000 | GL | 5 | 5 | 3 | 2 | 10 |
| Altura (cm) | MQ | 3,157906 | 0,223113 | 0,076299 | 0,443333 | |
| (CIII) | Fc | 13,9105 | | 0,1779 | | |
| | Ft(5%) | 5,05 | | 19,16 | | |
| | SQ | 0,65117 | 0,2527 | 0,2261 | 0,02660 | 0,8043 |
| V.E. | GL | 5 | 5 | 3 | 2 | 10 |
| (cm^3/g) | MQ | 0,1302 | 0,0501 | 0,0754 | 0,0133 | |
| (cm /g) | Fc | 2,58 | | 6,245131 | | |
| | Ft(5%) | 5,05 | | 19,16 | | |

13



| - 2250 | - |
|--------|-----------|
| ・ノスつい | - / 4 / 8 |
| : 2359 | |

| | SQ | 468710 | 67100 | 60386 | 6714 | 535811 |
|------------|--------|--------|-------|-------|------|--------|
| T . | GL | 5 | 5 | 3 | 2 | 10 |
| Firmeza | MQ | 93742 | 13420 | 20129 | 3357 | |
| (g) | Fc | 6,96 | | 6,2 | | |
| | Ft(5%) | 5,05 | | 19,16 | | |

SQ: Soma dos Quadrados; GL: grau de liberdade; MQ: Quadrado médio;

Fc: F calculado; Ft: F tabelado a α 0,05 e 0,1

Tabela 8: Coeficientes de regressão do modelo para as variáveis resposta Altura, V.E. e Firmeza (g)

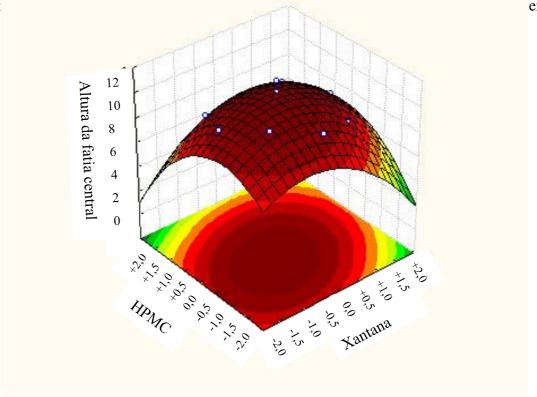
| 1 11111024 (8) | | | | |
|----------------|------------------------|---------------------------|----------------------|--|
| | Coefi | ciente de Reg | ressão | |
| Fatores | Altura (cm) | V.E. (cm ³ /g) | Firmeza (N) | |
| Intercepção | 10,7693 ^s | 2,634 ^s | 1315,92 ^s | |
| Xantana L | -0,40456 ^{NS} | 0,076 ^{NS} | 102,575 ^s | |
| HPMC L | -0,63433 ^{NS} | -0,044 ^{NS} | 213,405 ^s | |
| Xantana Q | -0,80358 ^s | -0,1514 ^s | 28,246 ^{NS} | |
| HPMC Q | -1,02059 ^s | -0,248 ^s | 28,464 ^{NS} | |
| Xantana & HPMC | 0,5000 ^{NS} | -0,1475 ^{NS} | 8,798 ^{NS} | |
| R2 (%) | 92 | 68,5 | 87 | |
| Erro puro | 0,88667 | 0,0133 | | |

Significância estatística para: S para < 0,05; NS: Não significativo.

Através das superfícies de resposta geradas, podemos realizar discussões sobre a influência de cada variável independente (xantana e HPMC) nas respostas Altura da fatia central, Firmeza e V.E. (Figuras 4, 5 e 6).

O pão apresenta melhor altura quando o teor de goma xantana está entre 0,5% e 2,0% e o teor de HPMC entre 1,1% e 3,8%. A resposta Altura responde da função de ordem quadrática negativa para as duas variáveis (Figura 4).

Figura 4. Superfície de Resposta para a variável dependente altura da fatia central em fu



A correlação de ordem linear indica que o aumento do teor de goma xantana e do teor de HPMC promoveram maior firmeza no pão de fôrma sem glúten, ou seja, quanto maior o teor de hidrocolóides menor a maciez do pão ou maior a firmeza. Porém, pães muito macios podem não ter resistência adequada, mostrando-se muito frágeis ao manuseio. Portanto, os resultados intermediários de firmeza foram selecionados como indicadores para a adequação da firmeza. Nestes níveis estão as concentrações correspondentes aos teores de goma xantana entre 1,5% e 2,5% e de HPMC entre 2,0% e 4,0% (Figura 5).

15

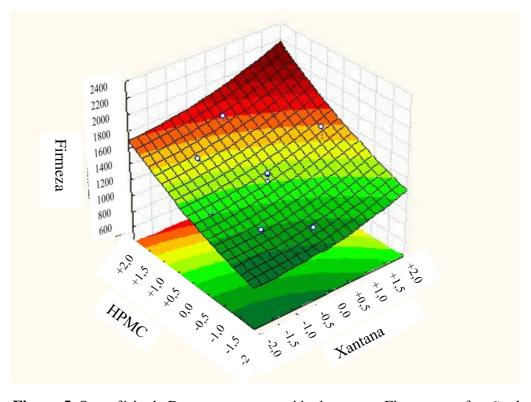


Figura 5. Superfície de Resposta para a variável resposta Firmeza em função do teor de goma xantana e de HPMC) para o pão de fôrma sem glúten.

De acordo com a Figura 6, o V.E. depende das variáveis teor de goma xantana e de HPMC e responde a função quadrática negativa. Os melhores V.E. foram alcançados com o teor de goma xantana entre 1,0% a 2,5% e com o teor de HPMC entre 1,5% e 3,6%. Valores acima ou abaixo desse intervalo para os dois hidrocolóides reduziram significativamente o V.E. (p<0,1).

Apesar do baixo coeficiente de correlação para V.E., o modelo proposto não apresentou falta de ajuste de dados, por isso foi considerado juntamente com os resultados obtidos para Altura e firmeza, para indicação das condições ótimas da aplicação da goma xantana e do HPMC nesse experimento. Na análise das respostas para os três atributos e nos intervalos onde cada variável apresentou os melhores resultados, pode-se estimar que quando a goma xantana estiver sendo aplicada em um teor de 1,5% a 2,0% juntamente com HPMC em um teor de 2,0% a 3,5%, os atributos respostas do pão podem ser otimizados, com o teor de água mantido em 120%.

16



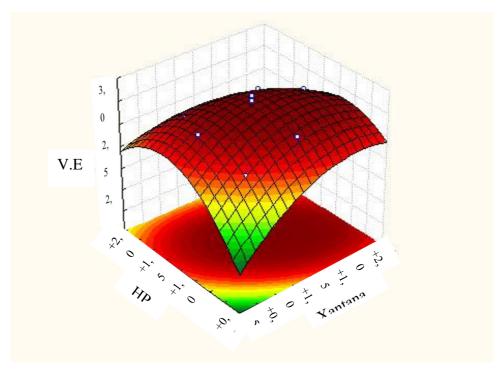


Figura 6. Superfície de Resposta para a variável resposta V.E. em função do teor de goma xantana e teor de HPMC para o pão de fôrma sem glúten.

Os resultados relativos ao HPMC obtido nesse trabalho estão de acordo com os aqueles apresentados em Gallanger et al. (2004) e Sabanis e Tzia (2011), que avaliaram a interação de HPMC e da água em pães sem glúten e observaram influência em função quadrática no V.E. e influência em função linear na firmeza, obtendo resultados otimizados em 1,5% e 2,2% de HPMC, e em 78% e 88% de água, respectivamente. Em estudo similar, Smith et al., (2012), obtiveram otimização de volume em pães sem glúten produzidos com mistura de farinha de gérmen de alfarroba adicionados de 2% de HPMC e 80% de água. Em Dow (2016), a adição a partir de 1% de HPMC permitiu promover benefícios no volume e na textura dos pães sem glúten. Pães elaborados com amido de milho (Velázquez et al., 2012) ou com amido de batata (Rustagi et al., 2018), ambos adicionados de farinha de sorgo, tiveram seus volumes otimizados com a aplicação de 3% de HPMC e 90% de água. Em todos esses trabalhos, a aplicação de HPMC promoveu otimização nas características físicas e sensoriais dos pães sem glúten, quando adicionados em quantidades próximas ou inseridas àquelas obtidas como a mais indicadas no presente estudo, ou seja, na faixa entre 2,0 a 3,5%.



Embora exista uma convergência de resultados positivos para a aplicação de teores baixos de HPMC isolada na melhoria no volume de pães, estudos realizados por Hager & Arendt (2013), com a aplicação da goma xantana e do HPMC em diferentes tipos de farinhas concluíram que a melhoria da formulação depende do tipo de farinha, devido às reações químicas envolvidas entre as gomas e as farinha utilizadas, e por isso podem de acordo com a formulação atuar de formas diferentes. De acordo com esses autores, a comparação dos resultados obtidos em estudos que utilizam diferentes misturas de farinhas e amidos deveriam ser comparados de forma relativa e não absoluta, levando-se em consideração a possibilidade de diferente comportamento entre as gomas e as diferentes matérias-primas.

Considerações finais

Considerando as bases estatística do delineamento experimental e análise dos coeficientes de correlação em alguns atributos, foi possível observar no primeiro experimento que existe correlação entre os constituintes água e goma xantana e as propriedades físicas dos pães sem glúten: altura da fatia central e volume específico. Os resultados obtidos nos indicaram que a água mantida no intervalo entre 100% e 140% e o teor de goma xantana entre 0,5% e 1,8% (sobre o teor de farinha da formulação) deverão promover os melhores resultados de expansão da massa em pães sem glúten. No segundo experimento, ao se incluir HPMC junto com a goma xantana na formulação com o teor de água estabelecido em 120% foi possível observar a influência desses constituintes em todas as propriedades físicas mensuradas: altura da fatia central, volume específico e firmeza. Os modelos obtidos e as superfícies de resposta indicam que os melhores resultados foram produzidos com teor de goma xantana de 1,5% a 2,0% e teor de HPMC de 2,0% a 3,0%. Em continuação a esse trabalho sugere-se a realização de um experimento adicional com as formulações otimizadas para comparação sensorial com o produto padrão.



Agradecimentos

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) pela Bolsa de Iniciação Científica (PIBIFSP- 2018) concedida ao aluno Daniel Wallison de Jesus referente ao Projeto de pesquisa Inscrição nº 23314.00079.2017-30- edital EDITAL Nº 01/2017, sob orientação da professora Rosana mendes Roversi, no Campus São Roque do IFSP, São Roque, SP, Brasil.

Referências

ALMEIDA, O. P. **Pão de forma sem glúten a base de farinha de arroz**. 2011. 261 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A. G. Novel Approaches in Gluten-Free Breadmaking: Interface between Food Science, Nutrition and Health. **Comprehensive Reviews in Food Science and FoodSafety**, v.13, p.871-890, 2014.

CATASSI, C.; GATTI, S.; FASANO, A. The New Epidemiology of Celiac Disease. **Journal of Pediatric Gastroenterology & Nutrition**, v. 59, jul. 2014.

CLERICI, M. T. P. S.; EL-DASH, A. A. Farinha extrusada de arroz como substituto de glúten na produção de pão de arroz. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.56, n.3, 2006.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DAVIS, W. **Barriga de Trigo**: Livre-se do trigo, livre-se dos quilos a mais e descubra seu caminho de volta para saúde. Rio de Janeiro: Martins Fontes, 2015. 354 p.

DOW CHEMICAL COMPANY. **Solutions for Glúten Free bread**. Boletim Técnico, n. 11, 2016. Disponível em

 $\frac{https://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh~0977/0901b80380977195.pdf? filepa~th=dowwolff/pdfs/noreg/194-01559.pdf&fromPage=GetDoc~.~Acesso~em~16~agosto~2020.$

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

GAMBUS, H.; SIKORA, M.; ZIOBRO, R. The effect of composition of hydrocolloids on properties of gluten-free bread. **Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.**, v. 6, n. 3, p. 61-74, 2007.

HAGER, Anna-Sophie; ARENDT, E. K. Influence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), xanthan gum and their combination on loaf specific volume, crumb hardness and crumb grain characteristics of gluten-free breads based on rice, maize, teff and buckwheat. **Food Hydrocolloids**, v.32, n. 1, p.195-203, 2013.



HÜTTNER, E. K.; ARENDT, E. Recent advances in gluten-free baking and the current status of oats. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 6, p. 303-312, jun. 2010.

KOHAJDOVA, Z.; KAROVICOVÁ, J. Application of hydrocolloids as baking improvers. **Chemical Papers**, v. 63, n. 1, p. 26-38, fev. 2009.

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

NEUMANN, H.; BRUEMMER, J. M. Investigations with the production of gluten free bread and roll specialties. **GetreideMehl und Brot**, v. 51, p. 50-55, 1997.

NGEMAKWE, P. H.; LE ROES-HILL, M. L.; JIDEANI, V. A. Advances in gluten-free bread technology. **Food Science and Technology International**, v. 21, n. 4, p. 256-276, jun. 2015.

NIERENBERG, C. Glúten-Free Diets Surge in Popularity, Yet Celiac Rates Remain Stable. **Live Science**, set. 2016. Disponível em: https://www.livescience.com/55993-gluten-free-diets-increase-while-celiac-rates-remain-stable.html. Acesso em: 22 jan. 2019.

PIZZINATTO, A.; MAGNO, C. P. R.; CAMPAGNOLLI, D. M. F. **Avaliação tecnológica de produtos derivados da farinha de trigo (pão, macarrão, biscoitos)**. Campinas: Centro de Tecnologia de Farinhas e Panificação; Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), 1993. 54 p.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. **Química de Alimentos**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007. 184 p.

RONDA, F.; GÓMEZ, M.; CABALLERO P. A.; OLIETE, B.; BLANCO, C. A. Improvement of Quality of Glúten-free Layer Cakes. **International Food Science and Technology**, v. 15, n. 2, p. 0193-0202, 2009.

RUSTAGI, S.; KHAN, S.; CHOUDHARY, S.; PANDEY, A.; KHAN, M. K.; KUMARI, A.; SINGH, A. Hydroxypropyl Methylcellulose and Whey Protein Concentrate as Technological Improver in Formulation of Gluten-Free Protein Rich Bread. **Current Research in Nutrition & Food Science**, v.6, n.1, p. 211-221, 2018.

SABANIS, D.; TZIA, C. Selected Structural Characteristics of HPMC-Containing Gluten Free Bread: A Response Surface Methodology Study for Optimizing Quality. **International Journal of Food Properties**, v.14,n.2, p. 417-431, 2011.

SCHOBER, T.; BEAN, S.; BOYLE, D. Gluten-Free Sorghum Bread Improved by Sourdough Fermentation: Biochemical, Rheological, and Microstructural Background. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v. 55, n. 13, p. 5137-5146, jun. 2007.

SMITH, B. M.; BEAN, S. R.; HERALD, T. J.; ARAMOUNI, F. M. Effect of HPMC on the Quality of Wheat-Free Bread Made from Carob Germ Flour-Starch Mixtures. **Journal of Food Science**, v. 77, n. 6, p.C684-C689, jun. 2012.

STATSOFT. Statistic for Windows. versão 7.0. Tulsa: StatSoft Inc., 2007.



STORCK, C. R.; PEREIRA, J. M.; PEREIRA, G. W.; RODRIGUES, A. O.; GULARTE, M. A.; DIAS, Á. R. G. Características tecnológicas de pães elaborados com farinha de arroz e transglutaminase. **Braz. J. Food Technol.**, II SSA, jan. 2009.

VELÁZQUEZ, N.; SÁNCHEZ, H.; OSELLA, C.; SANTIAGO, L. G.; Using white sorghum flour for gluten-free breadmaking. **International Journal of Food Sciences & Nutrition**, v. 63, n. 4, p. 491-497, jun. 2012.

VIVAS, B. M. **Development of gluten-free bread formulations**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Department de Ciència Animal i dels Aliments, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2013.

WANG, K.; LU, F.; LI, Z.; ZHAO, L.; HAN, C. Recent developments in gluten-free bread baking approaches: a review. **Food Sci. Technol.**, Campinas, v. 37, n. 1, p. 1-9, dez. 2017.

ZANNINI, E.; JONES, J. M.; RENZETTI, S.; ARENDT, E. K. Functional Replacements for Glúten. **Annu. Rev. Food Sci. Technol.**, v. 3, p. 227-245; 2012.

21