

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE ALIMENTOS

Rosemeri Teresinha da Silva Kazerski

**Modificação física de amido de mandioca para elaboração de pão de queijo
com extrato de erva-mate e seu efeito nas propriedades tecnológicas,
funcionais e sensoriais**

Passo Fundo

2020

Rosemeri Teresinha da Silva Kazerski
Nutricionista

**Modificação física de amido de mandioca para elaboração de pão de queijo
com extrato de erva-mate e seu efeito nas propriedades tecnológicas,
funcionais e sensoriais**

Dissertação apresentada como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.
Orientadora: Prof Dr^a Telma Elita Bertolin
Coorientadora: Prof Dr^a Fernanda Hart Weber
Coorientadora: Dr^a Bárbara Biduski
Linha de pesquisa: Qualidade e propriedades funcionais de alimentos

Passo Fundo
2020

CIP – Catalogação na Publicação

K23m Kazerski, Rosemeri Teresinha da Silva
Modificação física de amido de mandioca para elaboração
de pão de queijo com extrato de erva-mate e seu efeito nas
propriedades tecnológicas, funcionais e sensoriais / Rosemeri
Teresinha da Silva Kazerski. – 2020.
138 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientadora: Prof.^a Dra. Telma Elita Bertolin.

Coorientadora: Prof.^a Dra. Fernanda Hart Weber.

Coorientadora: Dra. Bárbara Biduski.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.) – Universidade de Passo Fundo, 2020.

1. Alimentos - Biotecnologia. 2. Amido. 3. Compostos
bioativos. 4. Pão de queijo. 5. Erva-mate. I. Bertolin, Telma
Elita, orientadora. II. Weber, Fernanda Hart, coorientadora.
III. Biduski, Bárbara, coorientadora. IV. Título.

CDU: 664

**UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

Modificação física de amido de mandioca para elaboração de pão de queijo com extrato de erva-mate e seu efeito nas propriedades tecnológicas, funcionais e sensoriais

Elaborada por
Rosemeri Teresinha da Silva Kazerski

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Comissão Examinadora

**Telma Elita Bertolin, Dra., UPF
(Orientadora/Presidente)**

**Bárbara Biduski, Dra., UPF
(Coorientadora)**

**Fernanda Hart Weber, Dra., UERGS
(Coorientadora)**

Christian Oliveira Reinehr, Dr., UPF

Rosana Colussi, Dra., UFPEL

**Passo Fundo, RS, Brasil
2020**

Dedico este trabalho à minha família, filhos, esposo, pais e irmãos, pelo apoio, incentivo e compreensão. Vocês me ensinam todos os dias que sempre vale a pena lutar para realizar nossos sonhos.

AGRADECIMENTOS

À meu marido e filhos, por todo incentivo, por todo o amor, carinho e apoio. Fonte de inspiração para continuar estudando.

À meus pais e irmãos, por estarem sempre ao meu lado, dando apoio em todos os momentos da minha vida, pessoas exemplares que sempre serviram de inspiração.

À UPF pela oportunidade e pela disponibilização de bolsa de estudos fornecida por esta instituição que garantiu o meu aperfeiçoamento profissional.

Ao Professor Dr. Luiz Carlos Gutkoski, um exemplo de competência e profissionalismo, obrigada pelo apoio e oportunidade profissional.

À minha orientadora Professora Dra. Telma Elita Bertolin, pelos ensinamentos proporcionados, pela sua dedicação e incentivos.

À minha coorientadora Professora Dra. Fernanda Hart Weber, pela oportunidade de crescimento profissional e disponibilidade.

À minha coorientadora Dra. Bárbara Biduski, por todos os ensinamentos, disposição e toda atenção e tempo à mim dedicadas, os quais foram fundamentais para conclusão desta dissertação.

Aos colegas de turma em especial a Viviane Oleiro, pelo companheirismo durante esses dois anos diante de tantas dificuldades.

Ao pessoal do Laboratório de Cereais, em especial a Tania Santetti, pelo auxílio nas análises, companheirismo, dedicação e ensinamentos proporcionados.

A doutoranda Lara Franco e as alunas Ana, Lucia e Júlia e ao aluno Samuel pelo companheirismo, disponibilidade e dedicação sempre que precisei para as análises do projeto.

A todos que de alguma forma passaram pela minha vida e de forma direta e indireta e contribuíram para a construção desta conquista.

RESUMO

O amido quando extraído das plantas, sem alteração, denomina-se nativo, mas apresenta algumas desvantagens, tais como a insolubilidade em água fria, a perda de viscosidade e uma tendência a retrogradação. Devido a essas desvantagens a indústria de alimentos vem desenvolvendo novos produtos com propriedades funcionais específicas e, que sejam capazes de resistir às condições adversas do processamento, os chamados amidos modificados. Também cresce entre os consumidores uma preferência por produtos sem adição de químicos na sua composição, então devido a esse fator utilizamos um método de modificação física do amido. A adição de compostos bioativos em alimentos vem sendo pesquisada e desenvolvida nessa área, e a erva-mate pode ser utilizada para esta finalidade, pois suas folhas possuem várias substâncias benéficas ao organismo humano como os compostos fenólicos, conhecidos pela ação antioxidante e anti-inflamatória. O pão de queijo apresenta-se como um produto que permite a elaboração com a inclusão do extrato de erva-mate e para evitar a perda de compostos bioativos foi utilizado o amido modificado. Este trabalho teve como objetivo avaliar a modificação física do amido de mandioca através de tratamento térmico de baixa umidade (TTBU) com diferentes teores de umidade durante a modificação e avaliar a influência da adição do extrato de erva mate nas propriedades funcionais e tecnológicas dos pães de queijo. A dissertação foi dividida em dois experimentos: no experimento 1 o amido de mandioca foi modificado por TTBU nas umidades de 30%, 38%, 44% e 50% e foram avaliadas as propriedades de pasta, textura dos géis, poder de inchamento e solubilidade e propriedades tecnológicas de pães de queijo comparadas com o amido modificado comercialmente (padrão). No experimento 2, o amido modificado com as melhores características foi utilizado para elaboração de pães de queijo adicionados de extrato de erva-mate. Para isso, a água da formulação foi substituída por extrato de erva mate nas concentrações de 100%, 75%, 50%, 25% e 0%. O amido adicionado das diferentes concentrações de extrato foi avaliado quanto propriedades de pasta e textura de géis. Os pães de queijo com adição de erva-mate foram caracterizados quanto a composição química, compostos fenólicos, atividade antioxidante, grupos funcionais, análise termogravimétrica, e ainda, realizada análise sensorial do pão de queijo. A modificação por TTBU com 44% de umidade apresentou perfil de gelatinização mais próxima ao amido padrão, com redução da viscosidade final e retrogradação além de apresentar viscosidade a frio. Os pães de queijo elaborados com amidos modificados por TTBU apresentaram aumento na firmeza, no entanto o amido com TTBU 44% apresentou manutenção da firmeza até 4h após o forneamento. A adição de extrato de erva mate melhorou o índice de expansão, apresentou compostos fenólicos e atividade antioxidante relevantes até o índice de adição de 50% de extrato, acima deste valor ocorreu uma pro-oxidação caracterizado pela redução na atividade antioxidante. Em relação a análise sensorial, o pão de queijo apresentou boa aceitabilidade, sendo assim o pão de queijo com adição de extrato de erva mate pode ser classificado como um alimento funcional.

Palavras-chave: Amido modificado, tratamento térmico de baixa umidade; pão de queijo, compostos bioativos, erva-mate.

Abstract

Starch extracted from plants without alteration is called native, however, present some disadvantages, such as insolubility in cold water, loss of viscosity and a tendency to retrogradation. Thus, the food industry has been developing new products with specific functional properties, able to withstand the adverse conditions of processing, called modified starches. Also, the preference for products without adding chemicals in their composition has increased, the use of physically modified starch is encouraged. Moreover, the addition of bioactive compounds in foodstuffs has been researched and developed. Yerba mate can be used for this purpose, since the leaves have several substances beneficial to the human health such as phenolic compounds, known for antioxidant and anti-inflammatory action. Cheese bread is a product that allows the elaboration with the inclusion of yerba mate extract and to avoid the loss of bioactive compounds, modified starch was used. This study aimed to evaluate the physical modification of cassava starch through heat-moisture treatment (HTM) by using different moisture contents during the modification and to evaluate the influence of the addition of yerba mate extract on the functional and technological properties of cheese breads. The study was divided into two experiments: in experiment 1 the cassava starch was modified by HTM at 30%, 38%, 44% and 50% moisture and the pasta properties, texture profile analysis, swelling power, solubility and technological properties of cheese breads compared with commercially modified starch were evaluated. In experiment 2, the modified starch with the best characteristics was used for addition of yerba mate extract into cheese bread. For this, the water of formulation was replaced by yerba mate extract at concentrations of 100%, 75%, 50%, 25% and 0%. Cheese breads with the addition of yerba mate were characterized by chemical composition, phenolic compounds, antioxidant activity, functional groups, thermogravimetric analysis, and also sensory analysis of cheese bread. HTM modification with 44% moisture presented gelatinization profile closer to commercial starch, with reduction of final viscosity and retrogradation besides presenting cold viscosity. Cheese breads prepared with starches modified by HTM showed increased firmness, however starch with HTM 44% showed firmness maintenance until 4 h after the foraking. The addition of yerba mate extract improved the expansion index, presented phenolic compounds and antioxidant activity relevant up to the 50% extract addition index, and above this value acted with pro-oxidant showing reduction in antioxidant activity. In relation to the sensory analysis, the cheese bread presented good acceptability, so the cheese bread with the addition of yerba mate extract can be classified as a functional food.

Keywords: Modified starch, heat-moisture treatment; cheese bread, bioactive compounds, yerba mate

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Regiões amorfas e cristalinas do grânulo do amido e modelo da estrutura interna com a visualização dos anéis de crescimento e centro/hilum.....	28
Figura 2 – Estrutura química das moléculas de amilose e amilopectina.	29
Figura 3 - Tipos de modificações de amidos.....	31
Figura 4 - Composição química da erva mate. Esquema simplificado dos grupos metabólitos primários e grupos metabólitos secundários das plantas.	39
Figura 5 - Propriedades de pasta do amido de mandioca, polvilho azedo (PA), padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.....	57
Figura 6 - Poder de inchamento (a) e solubilidade (b) dos amidos de mandioca, padrão, polvilho azedo e modificados por TTBU em diferentes umidades.....	62
Figura 7 - Análise termogravimétrica do amido de mandioca, padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades	63
Figura 8 – Espectros de FTIR do amido de mandioca, padrão e modificados por TTBU com diferentes umidades.	66
Figura 9 - Pães de queijo elaborados com amido padrão (a), e modificados por TTBU nas umidades de 30% (b), 38% (c), 44% (d) e 50% (e).....	68
Figura 10 - Propriedades de pasta do amido de mandioca adicionado de extrato de erva mate em diferentes concentrações.	77
Figura 11 - Pães de queijo elaborados com amido modificado padrão e com 100% (a), 75% (b), 50% (c), 25% (d) e 0% (e) de extrato de erva mate.....	80
Figura 12 - Pães de queijo elaborados com amido modificado TTBU e com 100% (a), 75% (b), 50% (c), 25% (d) e 0% (e) de extrato de erva mate.....	80
Figura 13 - Análise termogravimétrica do pão de queijo elaborado com amido padrão.....	96
Figura 14 - Análise termogravimétrica do pão de queijo com amido modificado por TTBU .	97
Figura 15 – Espectros de FTIR dos pães de queijo elaborados com amido padrão e extrato de erva mate.....	98
Figura 16 – Espectros de FTIR dos pães de queijo elaborados com amido TTBU e extrato de erva mate.....	98
Figura 17 - Gráfico aranha (a) e gráfico de localização espacial (b) das amostras da análise sensorial CATA dos pão de queijo com amido padrão (A), com amido modificado por TTBU (B) e com amido modificado por TTBU e 50% de extrato de erva mate (C).	103
Figura 18 – Gráfico de projeção dos atributos da análise CATA.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Delineamento experimental para a modificação do amido por TTBU.	43
Tabela 2 - Delineamento experimental para elaboração de pão de queijo com adição de erva-mate.	44
Tabela 3 - Formulação de pão de queijo.....	51
Tabela 4 - Propriedades de pasta dos amido de mandioca, azedo, padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.....	58
Tabela 5 - Análise do Perfil de Textura (TPA) dos géis dos amido de mandioca, azedo, amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.	60
Tabela 6 - Análise Termogravimétrica (TGA) do amido de mandioca, padrão e amidos modificados por TTBU em diferentes umidades.....	64
Tabela 7 - Propriedades térmicas do amido de mandioca, padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.	65
Tabela 8 - Índice de expansão dos pães de queijo elaborados com amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades	69
Tabela 9 - Atividade de água (a_w) dos pães de queijo elaborados com amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.....	70
Tabela 10 - Qualidade tecnológica dos pães de queijo elaborados com o amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.....	72
Tabela 11 - Composição química das folhas de erva mate.....	74
Tabela 12 – Compostos fenólicos e atividade antioxidante do extrato de erva mate	76
Tabela 13 - Propriedades de pasta do amido de mandioca adicionados de extrato de erva mate.	78
Tabela 14 – Perfil de textura dos amidos adicionados com extrato de erva mate.....	79
Tabela 15 - Índice de expansão dos pães de queijo com adição de extrato de erva mate	81
Tabela 16 - Umidade dos pães de queijo com adição de extrato de erva mate	82
Tabela 17 - Atividade de água dos pães de queijo elaborados com adição de extrato erva mate.	83
Tabela 18 - Compostos Fenólicos dos pães de queijo elaborados com adição de extrato de erva mate.	83
Tabela 19 - Atividade antioxidante pelo método ABTS dos pães de queijo elaborados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.	85

Tabela 15 - Atividade antioxidante pelo método FRAP dos pães de queijo elaborados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.....	86
Tabela 21 - Atividade antioxidante pelo método DPPH dos pães de queijo elaborados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.....	87
Tabela 22 - Cor da crosta dos pães de queijo elaborado com amido padrão e TTBU com adição de extrato de erva mate.	89
Tabela 23– Cor miolo do pão de queijo elaborado com amido padrão e TTBU e adicionado com extrato de erva mate.	90
Tabela 24 – Perfil de textura do pão de queijo de queijo elaborado com amido padrão e adicionado de extrato de erva mate.....	93
Tabela 25 – Perfil de textura do pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU adicionado de extrato de erva mate.....	94
Tabela 26 - Análise Termogravimétrica (TGA) dos pães de queijo elaborados com amido padrão.....	96
Tabela 27 - Análise Termogravimétrica (TGA) dos pães de queijo elaborados com amido modificado por TTBU com diferentes concentrações d e extrato.	97
Tabela 28 - Teste de Aceitabilidade dos pães de queijo	99
Tabela 29 - Frequência de citação dos termos CATA para descrição das amostras.....	102

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 AMIDO	27
2.2 AMIDO MODIFICADO	30
2.2.1 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU).....	31
2.3 PÃO DE QUEIJO	32
2.3.1 Principais ingredientes do pão de queijo e suas funções.....	33
2.3.2 Processo de preparo do pão de queijo	36
2.4 ERVA-MATE (<i>ILEX PARAGUARIENSIS</i>).....	37
2.4.1 Composição química da erva mate.....	38
2.4.2 Propriedades funcionais da erva mate nas matrizes alimentares.....	40
2.4.3 Extração e utilização do extrato da erva mate	41
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	43
3.2 OBTENÇÃO DO AMIDO MODIFICADO	45
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS	45
3.3.1 Umidade	45
3.3.2 Propriedades de pasta (RVA).....	45
3.3.3 Análise do Perfil de Textura dos Géis.....	45
3.3.4 Poder de Inchamento e Solubilidade.....	46
3.3.5 Análise Termogravimétrica (TG).....	46
3.3.6 Temperatura de Gelatinização (DSC)	46
3.4 PROCESSAMENTO DAS FOLHAS DE ERVA MATE.....	47
3.4.1 Obtenção do extrato de erva mate	47
3.4.2 Composição Química	47
3.4.3 Teor de Compostos Fenólicos	48
3.4.4 Atividade Antioxidante por ABTS.....	48
3.4.5 Atividade antioxidante por FRAP	48
3.4.6 Atividade Antioxidante - DPPH.....	49
3.4.7 Espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.4.8 Análise Termogravimétrica TG	50

3.4.9	Propriedades de pasta (RVA) do amido adicionado de extrato de erva-mate em substituição a água.....	50
3.4.10	Textura dos géis de amido adicionados de extrato de erva-mate.....	50
3.5	ELABORAÇÃO DE PÃO DE QUEIJO COM AMIDO MODIFICADO	50
3.5.1	Índice de Expansão.....	51
3.5.2	Atividade de Água (Aw).....	52
3.5.3	Extração dos Compostos Fenólicos do Pão de Queijo.....	52
3.5.4	Determinação de Compostos Fenólicos.....	52
3.5.5	Determinações de antioxidante - ABTS.....	52
3.5.6	Atividade Antioxidante – FRAP.....	53
3.5.7	Atividade antioxidante – DPPH.....	53
3.5.8	Cor.....	54
3.5.9	Análise do perfil de Textura (TPA).....	54
3.5.10	Análise Sensorial.....	54
	3.5.10.1 Métodos Afetivos- Aceitabilidade.....	55
	3.5.10.2 Check-All-That-Apply (CATA).....	55
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	EFEITOS DA MODIFICAÇÃO FÍSICA NAS PROPRIEDADES DO AMIDO DE MANDIOCA E CARACTERÍSTICAS DOS PÃES DE QUEIJO	57
4.1.1	Propriedades de pasta dos amidos.....	57
4.1.2	Análise do Perfil de Textura (TPA) dos géis dos amidos.....	59
4.1.3	Poder de Inchamento e Solubilidade dos amidos.....	60
4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	62
4.1.5	Propriedades Térmicas.....	65
4.1.6	Espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	66
4.1.7	Avaliação macroscópica dos pães de queijo.....	67
4.1.8	Índice de Expansão.....	68
4.1.9	Atividade de Água.....	70
4.1.10	Análise do perfil de textura (TPA).....	71
4.1.11	Conclusão do Experimento 1.....	73
4.2	EFEITOS DO EXTRATO DE ERVA MATE NAS PROPRIEDADES DO AMIDO DE MANDIOCA E CARACTERÍSTICAS DOS PÃES DE QUEIJO.....	74

4.2.1 Composição Química do extrato de erva-mate	74
4.2.2 Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante.....	75
4.2.3 Propriedades de pasta do amido de mandioca com adição de extrato de erva mate	
76	
4.2.4 Perfil de textura do amido adicionado com extrato de erva mate	79
4.2.5 Avaliação macroscópica dos pães de queijo com erva-mate	79
4.2.6 Índice de Expansão.....	80
4.2.7 Umidade	81
4.2.8 Atividade de Água (a_w)	82
4.2.9 Teor de Compostos Fenólicos	83
4.2.10 Determinação de Atividade Antioxidante- ABTS	85
4.2.11 Determinação da Atividade Antioxidante – FRAP.....	85
4.2.12 Determinação da atividade Antioxidante – DPPH.....	87
4.2.13 Cor	88
4.2.14 Análise do Perfil de Textura	91
4.2.15 Análise termogravimétrica- (TGA) dos pães de queijo	95
4.2.16 Espectros de FTIR do Pão de Queijo	97
4.2.17 Análise Sensorial	99
4.2.17.1 <i>Teste de Aceitabilidade</i>	99
4.2.17.2 <i>Cata</i>	100
5 CONCLUSÕES	107
REFERÊNCIAS	109
APÊNDICE A- ARTIGO	121

1 INTRODUÇÃO

Uma maior expectativa de vida pode ser resultado de uma alimentação mais saudável, atribuída aos alimentos funcionais com compostos bioativos, que promovem benefícios para a saúde. O consumo de alimentos com diferentes substâncias biologicamente ativas, conhecidas como compostos fitoquímicos ou bioativos é fundamental para a prevenção de doenças inflamatórias, como câncer e doenças cardiovasculares (SANTOS et.al. 2010). Também produtos que facilitem a sua utilização pela indústria, mas sem a adição de químicos fornecem alimentos mais saudáveis.

O amido quando extraído das plantas, sem alteração, denomina-se nativo, tendo ampla aplicação em diversos setores como indústria têxtil, de papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia, mas apresentam muitas desvantagens para aplicações industriais, tais como a insolubilidade em água fria, a perda de viscosidade e a retrogradação (BEMILLER et al., 2010).

Devido a essas desvantagens do amido nativo a indústria vem desenvolvendo novos produtos, a partir da necessidade do controle rigoroso da qualidade dos alimentos que requerem amidos com propriedades funcionais específicas e que sejam capazes de resistir às condições adversas do processamento (GONÇALVES et al.2009), os chamados amidos modificados. Esse mercado vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam essas exigências. Outra tendência que vem aumentando em relação ao consumo de produtos é a preferência por produtos sem adição de químicos, ou seja, produtos com rótulos limpos, pois as pessoas não querem consumir produtos com compostos químicos que elas não consigam identificar e conhecer sua atuação no organismo. (KAWAZOE, 2016).

O mercado também apresenta uma tendência para produtos de fácil e rápido preparo acompanhando as grandes transformações que ocorreram no estilo de vida da população brasileira e mundial. Com essas mudanças e a falta de tempo para o preparo de refeições em casa e conseqüentemente ocorre a busca por produtos prontos para o consumo e o pão de queijo é uma opção para o mercado alimentício (ROSA, 2011).

O pão de queijo é um produto alimentício rico em energia, uma vez que sua massa padrão, geralmente é composta por ingredientes com alta densidade energética (ZAMBRANO, et. al. 2012). Também é fonte de carboidratos, proteínas, gorduras e minerais devido diferentes ingredientes utilizados no seu preparo. Apresenta grande aceitabilidade devido a suas características sensoriais e é consumido em todo o Brasil, sendo assim uma ótima opção de

alimentos para ser enriquecido com substâncias bioativas como as que estão presentes na erva mate (ANJOS, et al., 2014).

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma matriz alimentar que possui vários compostos benéficos a saúde, como os compostos fenólicos que tem ação antioxidante e anti-inflamatória (PAGIOSA et al, 2010). Os compostos fenólicos da erva-mate têm grande importância na defesa aos radicais livres produzidos pelo metabolismo das células do nosso organismo em resposta a fatores externos, sendo a ação antioxidante uma das mais importantes, que neutralizará o estresse oxidativo nas células (MACHADO, et.al. 2016).

Apesar de apresentar todas essas substâncias químicas potencialmente ativas, permitindo o seu uso industrial em diversos produtos, o consumo da erva-mate ainda é fortemente ligado a hábitos culturais, o que acarreta em limitações em sua utilização. Sendo assim, existe um interesse no desenvolvimento de alimentos com adição de erva mate para o aproveitamento das suas qualidades funcionais e valorização desta matéria prima.

Neste contexto, o pão de queijo com a adição de erva-mate se torna um alimento funcional, pela presença de compostos fenólicos que possuem ação antioxidante, mas para facilitar a utilização pela indústria e minimizar perdas no processamento do pão de queijo uma opção é evitar o escaldamento através da utilização do amido modificado.

Esse estudo teve como o objetivo realizar modificação física de amido de mandioca para a elaboração de pão de queijo com extrato de erva mate e avaliar o efeito nas propriedades tecnológicas do produto final. Esse trabalho está relacionado a linha de pesquisa de qualidade e propriedades funcionais de alimentos. Faz parte do projeto caracterização de matérias-primas e produtos alimentícios, do estudo da erva-mate como componente funcional no desenvolvimento de produtos e processos alimentares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AMIDO

O amido é a matéria-prima do resultado final do processo de fotossíntese das plantas, é o produto amiláceo extraído de partes comestíveis de cereais, tubérculos, raízes e rizomas, sendo assim a reserva de carbono (RODRIGUES, 2014). Suas principais fontes são os grãos de cereais, os legumes e os tubérculos.

O amido é a principal fonte de armazenamento de energia das plantas, e pode ser ingerido pelo ser humano como importante fonte de energia alimentar. A maior parte do consumo de amido se dá juntamente com a planta, mas este pode também ser extraído. Em células vegetais, o amido é depositado na forma de grânulos que não se dissolvem em água. Nas folhas, podem ser encontrados nos cloroplastos ou amiloplastos, estando este último presente no parênquima de raízes, caules ou tubérculos, endosperma ou cotilédones de sementes. Nos cloroplastos, o amido é sintetizado na fase da fotossíntese e metabolizado rapidamente à noite (KREUZ, 2012).

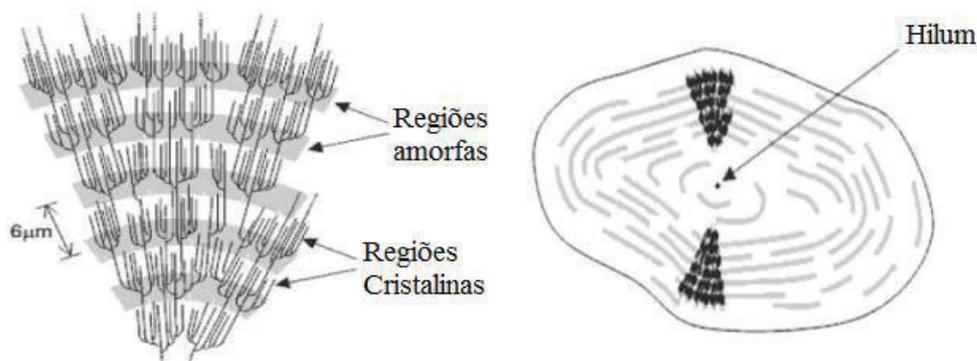
A estrutura do amido nativo é semicristalina e composto por duas macromoléculas, a amilose e a amilopectina, a proporção destes dois polímeros e suas respectivas estruturas moleculares varia em função da origem botânica, do estado fisiológico da planta e do grau de maturação da semente (RODRIGUES, 2014). A amilose encontra-se normalmente na faixa de 20% a 30% em amidos normais dos cereais. Alguns alimentos, como cevada e arroz, quando denominados cerosos, são formados apenas por amilopectina, já aqueles denominados *high-amilose* possuem quantidade acima de 50% de amilose. Essa diferença na quantidade de amilose proporciona a esses alimentos propriedades funcionais diferenciadas. (FENNEMA, 2010).

Em amidos de mandioca os teores observados em fécula por SILVA e CABELLO (2006) variaram de 17,17 a 19,67% para amilose e 80,33 a 82,83% para amilopectina. O menor valor de amilose observado por NUNES et al. (2009) foi de $25,95 \pm 1,88$, enquanto o maior foi de $32,09 \pm 0,40$. SANTOS et al. (2011), ao identificarem acessos de mandioca com maiores teores de amilose ou amilopectina, obtiveram a menor concentração de amilose de 23,4% e a maior concentração de 29,2%. OLIVEIRA (2011), também avaliando teores de amilose em diferentes genótipos, observou que os teores variaram de $19,51 \pm 0,27$ a $24,07 \pm 1,61\%$. Segundo a mesma autora, existem diferentes percentuais de amilose entre cultivares de uma mesma espécie

A amilose e a amilopectina estão arrançadas no grânulo formando uma estrutura de camadas que se superpõem ao redor de um ponto denominado hilo, podendo este, apresentar-se no centro do grânulo ou deslocado lateralmente. Estas macromoléculas formam ligações de

hidrogênio por estarem associadas paralelamente, resultando em uma estrutura semicristalina. As áreas cristalinas do amido mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistente aos ataques químicos e enzimáticos. Essa característica está demonstrada na Figura 1.

Figura 1 – Regiões amorfas e cristalinas do grânulo do amido e modelo da estrutura interna com a visualização dos anéis de crescimento e centro/hilum.



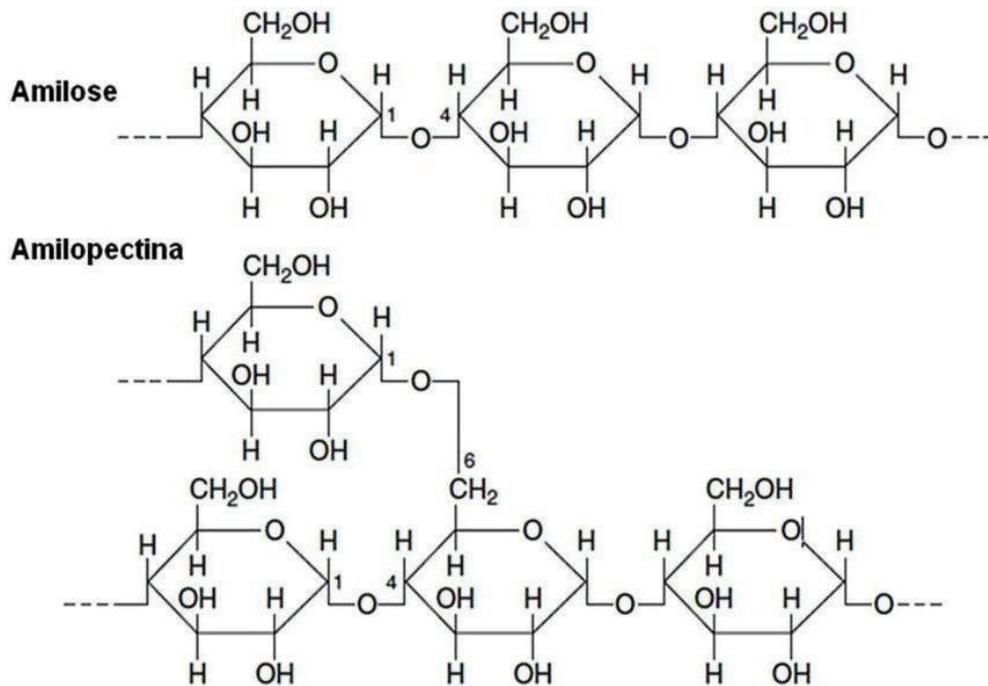
Fonte: Adaptada de Parker (2001)

A amilose é uma macromolécula essencialmente linear constituída de ligações α - (1-4) D-glicose, com pequeno número de ramificações e no espaço apresenta conformação helicoidal. Esta molécula apresenta massa molecular da ordem de 1×10^6 g.mol⁻¹ (BEMILLER; HUBER, et al., 2011).

A amilopectina é uma macromolécula ramificada do amido que possui uma massa molar muito maior que a amilose que é de 1×10^7 a 1×10^9 g.mol⁻¹. Esta molécula é constituída por unidades de D-glicose unidas em α - (1,4), ocorrendo também ligações α - (1,6), as quais que conferem as ramificações à cadeia (BEMILLER; HUBER, 2010).

A amilose tem um papel limitado na formação dos domínios cristalinos, mas pode influenciar a organização das duplas hélices, interferindo no empacotamento das cadeias de amilopectina (LI et. al. 2011). As moléculas de amilose maiores estão concentradas no centro do grânulo e, provavelmente, participam das duplas hélices com a amilopectina, enquanto as moléculas menores, presentes na periferia, podem ser lixiviadas para fora do grânulo. A amilopectina sozinha é suficiente para formar o grânulo por isso e estrutural e funcionalmente a mais importante das duas frações. Essas moléculas estão representadas na figura 2.

Figura 2 – Estrutura química das moléculas de amilose e amilopectina.



Fonte: Adaptado de Open Stax Biology, 2018

O amido é bastante estudado pela indústria de alimentos devido ao seu baixo custo, a alta disponibilidade e a biodegradabilidade. Os grânulos de amido exibem uma variada capacidade de absorção de água fria, conforme sua origem botânica. Os principais componentes do amido, a amilose e amilopectina estão associados entre si por ligação de hidrogênio, formando áreas cristalinas, de difícil penetração de água, responsáveis pela redução da estrutura do grânulo, que controlam o comportamento do amido na água. Com o aquecimento do sistema, ocorre um aumento na capacidade de absorção de água, uma característica muito importante, uma vez que a qualidade de um alimento está frequentemente associada com a retenção de água pelos grânulos de amido expandido. O intumescimento do grânulo é acompanhado pelo aumento da viscosidade da solução (OLIVEIRA, 2011).

O amido de mandioca apresenta características físico-químicas de grande interesse industrial, mas como sua aplicação ocorre principalmente em países tropicais, surge a necessidade do desenvolvimento de amidos que apresentem novas propriedades funcionais. Nos países da América do Sul, existe a produção de amido de mandioca fermentado e seco ao sol, produto conhecido por polvilho azedo. Esse amido é capaz de gerar massas que, quando assadas, se expandem sem a necessidade de adição de fermento ou de processo de extrusão.

O amido ou fécula é branco, insípido, insolúvel em água fria e, de acordo com sua acidez, pode ser classificado como doce ou azedo. Sua utilização é diversificada, podendo ser

usado em torno de 1.000 produtos acabados em nível de consumidor. Enquanto os dois primeiros, usam o amido sem grandes modificações, o último é um setor de transformação que produz, por via sintética ou biológica, novos derivados para utilização tanto alimentar quanto não alimentar. Quanto mais clara a cor, melhor é a qualidade do amido. A cor indica se a mandioca utilizada é velha ou não, como também a limpeza com que o amido é processado

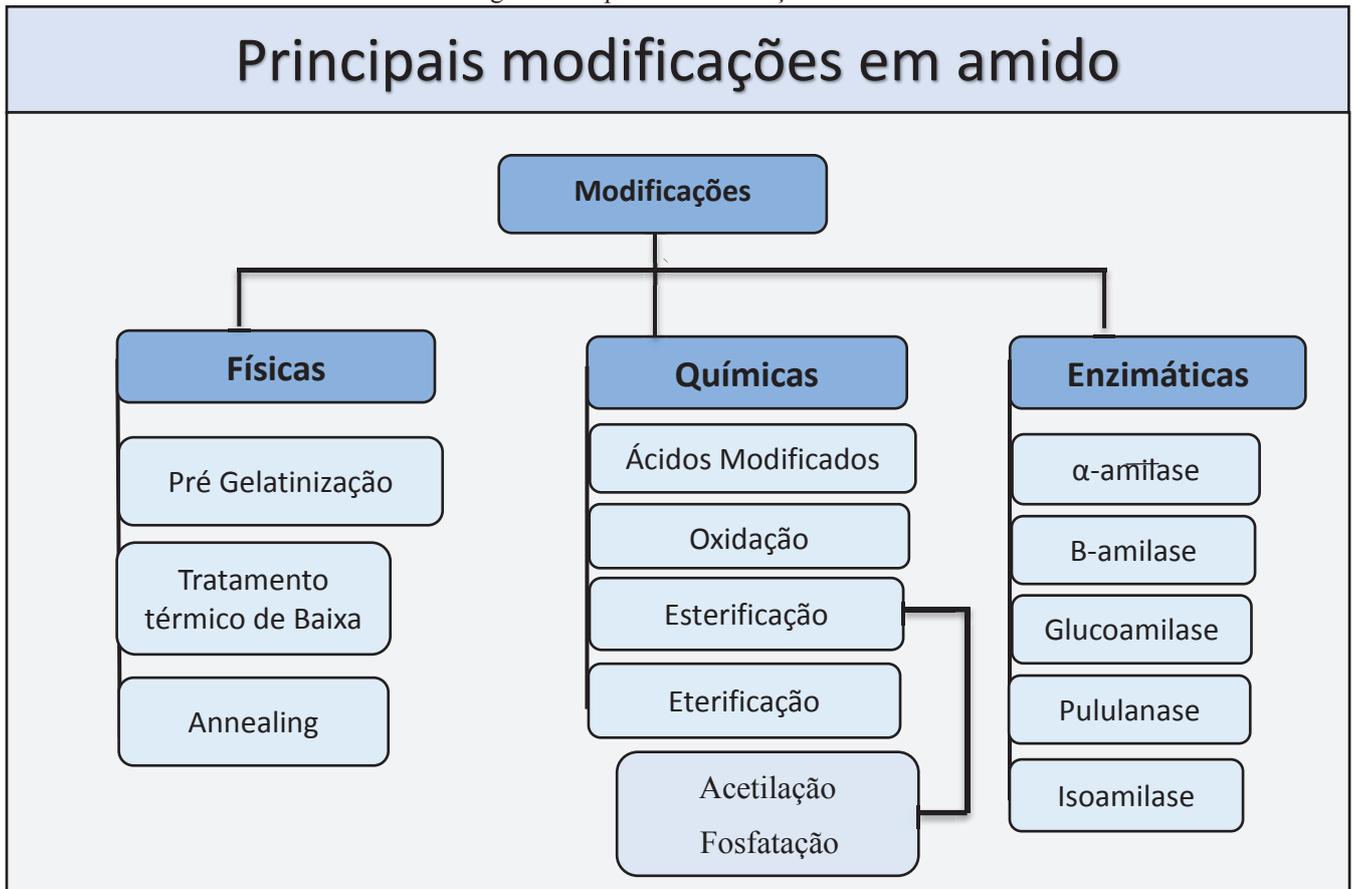
2.2 AMIDO MODIFICADO

O amido quando extraído das plantas, sem alteração, denomina-se nativo, tendo ampla aplicação em diversos setores como indústria têxtil, de papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia. A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e assim aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais (OLIVEIRA et.al. 2018).

Várias razões levam à modificação dos amidos, entre elas: modificar as características de cozimento (gomificação); diminuir a retrogradação e a tendência das pastas em formarem géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e descongelamento, a transparência das pastas ou géis e a adesividade; melhorar a textura das pastas ou géis e a formação de filmes; e adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante (BEMILLER et. Al., 2010).

A funcionalidade do amido pode ser modificada através de meios biotecnológicos, físicos, químicos, enzimáticos ou combinando duas ou mais técnicas. Amidos são modificados quimicamente, fisicamente, ou enzimaticamente, ou por dupla modificação, proveniente de dois métodos combinados para acentuar suas características positivas, diminuir suas características indesejáveis, ou adicionar novos atributos, a fim de estabilizar os grânulos de amido durante o processamento e tornar o amido adequado para muitas aplicações industriais (BEMILLER et al., 2010). Na Figura 3 apresentamos todos os tipos de modificações que podem ser realizadas com os amidos.

Figura 3 - Tipos de modificações de amidos



Fonte: Adaptado de Martins (2012)

As modificações físicas dos amidos são métodos nos quais ocorre uma alteração na estrutura do amido, sendo assim considerada não prejudicial à saúde, ou seja, são métodos nos quais não existe a adição de nenhuma substância, apenas uma reorganização das moléculas de amilose e amilopectina melhorando as características do amido, dentre estas encontramos o TTBU (tratamento térmico em baixa umidade), o qual tem sido amplamente utilizado pela indústria de alimentos (SILVA et al.2016).

2.2.1 Tratamento térmico em baixa umidade (TTBU)

A modificação física do amido caracteriza-se por não utilizar reagentes químicos, diferentemente da química, resultando em processos mais baratos e amigáveis ao ambiente sendo considerado um produto natural, portanto, a quantidade a ser adicionada em alimentos não é limitada pela legislação (ANDREUCETTI, et al. 2016).

Existem vários métodos de modificação do amido, dentre os métodos físicos o tratamento térmico em baixa umidade (TTBU), que altera as propriedades físico-químicas do

amido, sem acarretar mudanças na estrutura molecular. Consiste no aquecimento do amido acima de sua temperatura de transição vítrea e gelatinização, de 84 a 120°C, e com umidade insuficiente para gelatinizá-lo, menor que 35 %, durante um período de tempo que pode variar de 15 minutos a 16 horas (ZAVAREZE; DIAS, 2011). Esse tratamento modifica o poder de inchamento dos grânulos de amido, a lixiviação da amilose, as propriedades de pasta, os parâmetros de gelatinização, a cristalinidade e as interações das cadeias do amido (SILVA et al.2016).

A intensidade de modificação pelo TTBU varia depender da origem botânica do amido, comprovadamente é mais efetivo em tuberosas do que em leguminosas e cereais. Como ainda existem matérias-primas amiláceas tropicais pouco exploradas industrialmente, a extração e modificação dos amidos destas são de interesse da indústria alimentícia (GONÇALVES et al.2009).

O TTBU influencia as regiões amorfas e cristalinas dos grânulos de amido, degrada as cadeias lineares de amilopectina e promove a recristalização ao qual está associada a cadeia de amilose, favorecendo a propriedade de resistência a digestibilidade (SILVA, et.al. 2016).

2.3 PÃO DE QUEIJO

O pão de queijo é um produto tipicamente brasileiro que tem sua origem no estado de Minas Gerais, produzido a partir da gelatinização do polvilho de mandioca pela adição de água ou leite quente, óleo, seguido da mistura de sal, ovos e queijo Minas curado. Se tornou popular a partir de 1950, atualmente é fabricado no Brasil por centenas de empresas e exportado para dezenas de países, sob sistema de congelamento, o que facilita sua comercialização (ZAMBRANO et al, 2012).

O pão de queijo é responsável por movimentar mais de R\$ 200 milhões no Brasil, e já está presente em 17 países, em 2014 foram produzidas 8 mil toneladas por mês no estado de Minas Gerais, sendo que a demanda por este produto continua crescendo. O aumento no consumo do produto ocorreu após o surgimento do pão de queijo congelado, fato ligado diretamente a manutenção das características organolépticas e aumento da vida útil do produto, melhorando com isso o mercado consumidor, e a comercialização das misturas prontas. É o segundo produto nacional mais pedido pelos brasileiros que vivem no exterior, hoje são mais de 500 empresas no ramo (DARIVA, 2017).

No mercado o pão de queijo é comercializado através de diversas formulações industriais, semi-industriais e também caseiras, que são identificadas como pão de queijo, e apresentam a inclusão de outros ingredientes até mesmo purê de batata, farinha de milho,

recheios e aromas artificiais. Encontra-se disponíveis no mercado nacional, o produto apresentado pronto para o consumo, congelado ou ainda em pó para posterior adição de alguns ingredientes e elaboração do mesmo (MACHADO, PEREIRA, 2010).

O mercado alimentício brasileiro tem apresentado uma tendência para produtos de fácil e rápido preparo, acompanhando as grandes transformações que ocorreram no estilo de vida da população, devido à falta de tempo para o preparo de refeições em casa, juntamente com a abertura do mercado e o aumento do poder aquisitivo da população de baixa renda, esses fatores muito contribuíram para o aumento da comercialização do pão de queijo (ROSA, 2011).

Ao considerar-se que cada vez mais a população está em busca por alimentos de fácil e rápido preparo, o pão de queijo apresenta vantagens de incluir ingredientes corriqueiros sem sua formulação, além da possibilidade do congelamento de sua massa, satisfazendo assim a necessidade desses consumidores (DARIVA, 2017).

O pão de queijo apresenta grande aceitabilidade devido a suas características sensoriais, ainda tem a atribuição de ser um produto que pode ser consumido por pessoas portadoras de doença celíaca, por não possuir as proteínas (gliadina e glutenina) que formam o glúten em sua constituição (LEMOS et al, 2012).

2.3.1 Principais ingredientes do pão de queijo e suas funções

Apesar de não existir uma padronização no preparo do pão de queijo, o método de fabricação adotado pela grande maioria dos produtores utiliza como matérias primas o amido de mandioca, queijo, óleo e ovos, seguindo o princípio de escaldamento do polvilho com água, óleo ou leite, amassamento com ovos, adição de queijo e forneamento (MARTINS et al, 2009).

Também como ingredientes opcionais pode-se usar temperos, condimentos, especiarias e outros ingredientes, desde que não descaracterizem o produto, sendo proibida a adição de corantes a massa (DARIVA, 2017).

A mandioca é uma das culturas agrícolas brasileiras mais tradicionais, cultivada em praticamente todo o território nacional. Na região Sul do Brasil é onde estão as unidades processadoras de farinha e fécula. A produção de mandioca no Brasil no ano de 2017 alcançou 23,7 milhões de toneladas, apresentando um aumento de 4,2% comparada a de 2015. O consumo médio de mandioca, no Brasil, é de 1 kg pessoa/ano, enquanto o consumo de farinha de mandioca chega a 3,7 kg pessoa/ano (FAO; WHO, 2016).

O polvilho ou amido de mandioca é o produto amiláceo retirado das partes subterrâneas comestíveis da mandioca, dependendo da metodologia de fabricação pode ser classificado em

doce ou azedo. O polvilho azedo é obtido através da fermentação da fécula de mandioca e os dois tipos de polvilho são classificados através do teor de acidez que os diferencia (SANTOS et al, 2011).

A obtenção da fécula de mandioca inicia pela lavagem e na sequência o descascamento das raízes, a moagem, a extração com água, a separação das fibras e do material solúvel e a secagem. Esse processo resulta em um pó fino, branco, inodoro e insípido. É um polissacarídeo natural, formado de cadeias lineares (amilose) e ramificado (amilopectina), constituído em média, por 18% de amilose e 82% de amilopectina.

O processo de fabricação de pão de queijo com polvilho doce (amido de mandioca) é similar ao processo do polvilho azedo, mas observou-se que o pão de queijo quando produzido com polvilho azedo apresenta maior volume, textura mais porosa com maior número de células de ar, miolo esponjoso, mais leve e elástico, casca lisa e uniforme, quando comparado ao pão de queijo produzido com polvilho doce. Entretanto, o pão de queijo feito com polvilho doce tem sua padronização facilitada por apresentar características físico-químicas mais estáveis (FERNANDES et.al.2015). Sendo assim várias formulações utilizam a mistura dos dois tipos de polvilho melhorando assim sua qualidade. A principal função do amido em produtos de panificação é absorver água e, deste modo, estabelecer a estrutura do produto.

O amido pode ser modificado tanto por reações químicas ou físicas, isso leva a alterações nas propriedades físico-químicas. O amido modificado por apresentar uma pre-gelatinização elimina a etapa de escaldamento durante o processamento do pão de queijo, evitando assim ou reduzindo a perda de compostos bioativos presentes na erva mate. Sendo que a fécula modificada liga água a frio, isso é necessário para a formação de pressão de vapor de água, criando o efeito de expansão do pão de queijo.

O leite é uma solução de diversos elementos sólidos em água. A água representa a maior parte do leite e os elementos sólidos são principalmente os lipídeos, carboidratos, proteínas, sais minerais e vitaminas (MACHADO; PEREIRA, 2010).

O leite tem sido utilizado na fabricação do pão de queijo substituindo parcial ou totalmente a água. Nas receitas tradicionais, o leite é adicionado à mistura de escaldamento do polvilho e a gordura presente no leite confere melhor aparência ao produto final. As proteínas do leite contribuem para a maciez e umidade, enquanto a gordura confere melhor aparência ao produto final e os sais minerais alteram a consistência da massa aumentando o valor nutritivo do pão de queijo (JUNIOR et al, 2009). O leite ajuda o pão de queijo na estruturação e texturização da massa apresentando melhor sabor e maior maciez do miolo, possivelmente por permitir maior retenção de umidade e melhor coloração da casca (PEREIRA, 2010).

A água é utilizada na fabricação do pão de queijo para dissolver os ingredientes solúveis, influenciando também no escaldamento do polvilho. A quantidade de água é fundamental para o inchamento do grânulo de amido e sua quantidade depende dos ingredientes da fórmula e do processo de panificação utilizados, constituindo o meio dispersante para os outros ingredientes da formulação, além de favorecer o crescimento do pão durante o assamento. A adição de quantidades crescentes de água à massa torna-a mais macia e pegajosa, enquanto que sua escassez a torna dura e sem aderência (LOBATO, 2012).

O teor de gordura contida no pão de queijo atua como um lubrificante molecular, ajudando a massa a ter maior extensibilidade, e melhor textura do miolo. Outro fator relacionado com a gordura é a melhora no aspecto da crosta, sendo que a adição de gordura vegetal produz massa menos oleosa e o produto obtido apresenta maior elasticidade e melhor aspecto quando comparado à adição de óleo de soja (DERIVA, 2017),

Os ovos contribuem com o sabor, cor e para a formação da estrutura da massa, incorporando ar quando batidos, providenciando líquido, gordura e proteína e ainda atuando como emulsificante da gordura e ingredientes líquidos (PASTORE et. al. 2011). A gema do ovo possui gordura e por isso confere maciez ao produto, enquanto que a clara ajuda no volume. Os ovos são utilizados para aglutinar ingredientes, também possuem outras funções como o poder de clarificação e o potencial de retardar a cristalização dos produtos.

O ovo tem como propriedades funcionais a coagulação, a capacidade espumante, a capacidade emulsificante, pois na sua composição encontramos a lecitina. Serve também como agente corante e de sabor e aroma, originando pães de queijo com melhor estrutura, textura mais leve, aerada e grande volume, característica de liga, cor amarela natural, além do fornecimento de proteínas, vitaminas (A, D e K) e minerais (JUNIOR et al, 2009).

O queijo é definido como o produto fresco ou maturado que se obtém pela separação parcial do soro do leite ou leite reconstituído, ou de soros lácteos coagulados pela ação física do coalho, de enzimas específicas, de bactéria específica, de ácidos orgânicos, isolados ou combinados, podendo-se acrescentar especiarias, condimentos, aditivos, aromatizantes e matérias corantes (DERIVA, 2017).

O queijo como muitos alimentos, suspeita-se que sua descoberta tenha sido de forma acidental, já que o leite era armazenado em recipientes feitos com estômagos de ruminantes, e a microbiota do local teria feito o leite levedar, gerando uma pasta que daria origem aos primeiros queijos. A forma de obtenção do queijo é classificada por fermentação ácida, na qual

o pH do leite é reduzido até o ponto isoelétrico, levando à precipitação do leite, restando a massa e o soro (LOBATO, 2012).

Na fabricação do pão de queijo podem ser utilizados diversos tipos de queijo, sendo mais comumente utilizados os tipos mussarela, parmesão, minas curado e minas padrão. O queijo minas é um queijo maturado de massa crua, sem corante e prensado, tendo em média 25 dias para que ocorra sua maturação completa, com o cuidado de virá-lo todos os dias, sua vida de prateleira é relativamente longa variando de 2 a 3 meses, com um controle rígido de temperatura (ABIQ, 2015).

O queijo parmesão possui baixa umidade, de massa pré-cozida e prensada. Seu período de maturação é de aproximadamente seis meses a um ano. É um queijo de origem italiana, fabricado com leite de vaca cru ou pasteurizado. Possui consistência dura e textura compacta, granulosa, com crosta firme e lisa; sua cor é ligeiramente amarelada e o sabor, levemente picante e salgado. Seu odor é suave e agradável, devendo ser armazenado em temperatura não superior a 18 °C.

O queijo mussarela é um dos queijos mais fabricados e consumidos no Brasil. É produzido com leite pasteurizado, normalizado em teor de gordura. Sua massa é filada, isto é, após a remoção do soro ela é finamente fatiada, aquecida e as fatias misturadas até formar um bloco liso e homogêneo com consistência firme e compacta. Tem cor esbranquiçada e sabor levemente ácido. Esta variedade constitui um grande fator de variação nas características do pão de queijo, pois, mesmo utilizando-se de um mesmo tipo de queijo, sabe-se que não existe no país um padrão de identidade característico para este produto (DERIVA, 2017).

Na composição do pão o queijo contribui para o aroma e o sabor típicos dos produtos, complementando a estruturação do miolo do pão de queijo e auxilia na obtenção de melhor textura do produto final, pois contribui para a elasticidade e melhor aspecto da casca, além de conferir uma maior maciez e uniformidade às células do miolo (LOBATO, 2012).

O sal contribui para o sabor, sendo utilizado o cloreto de sódio comum iodado na fabricação do pão de queijo em proporções de 1% a 2,5% em relação ao peso do polvilho. O aroma de queijo é utilizado para caracterizar e intensificar o aroma ou sabor de queijo, promovendo o melhoramento e padronização do pão de queijo. Contribuindo assim com o aumento da qualidade deste produto (PEREIRA, 1998).

2.3.2 Processo de preparo do pão de queijo

O preparo do pão de queijo inicia com a mistura do polvilho de mandioca e o amido modificado que serão em seguida escaldados. O escaldamento consiste em adicionar ao

polvilho a água, o leite quente acompanhado ou não por óleo e por sal. Esse processo tem o objetivo de permitir que a massa seja mais bem trabalhada, pois ele faz com que forme a massa e ocorra a expansão do pão de queijo, resultando em pães de queijo macios, que assam num período de tempo menor (JUNIOR, ARAÚJO, MENDONÇA, 2009).

A etapa de mistura se inicia após o resfriamento do polvilho escaldado, nesta etapa procede-se com a adição dos ovos e o queijo. Nesse processo ocorre incorporação de ar a massa, que irá participar da expansão do volume e melhorar a textura do produto assado (PEREIRA, 2001). Na mistura, o ideal é que a massa não apresente textura dura, nem pegajosa, quanto ao tempo de mistura: o mesmo deve ser o suficiente para que a massa atinja a consistência desejada e a completa mistura de todos os ingredientes (A, 2001; PIZZINATO, 2000; ROMANIELLO, 2000). Após será realizada a moldagem do pão de queijo até a forma arredondada e depois este poderá ser congelado ou assado.

2.4 ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) tem uma grande importância econômica e cultural para a região Sul do Brasil. Originária da América do Sul, a erva-mate ocorre naturalmente na Argentina, Brasil e Paraguai. A região Sul do Brasil é a maior produtora, onde 596 municípios têm seu desenvolvimento baseado na atividade ervateira, envolvendo um total de, aproximadamente, 710.000 pessoas, para uma produção anual de 650.000 toneladas de folhas, aproximadamente (FERREIRA, 2014).

O consumo da *Ilex paraguariensis* teve seu início empiricamente pelos povos indígenas os Guaranis, que usavam a mesma como um estimulante e logo após, foi adotado pelos colonizadores da época e sendo incorporada nos hábitos alimentares, que permanecem até os dias de hoje. Atualmente estima-se que milhões de pessoas consomem cerca de um a dois litros de infusão de erva-mate por dia, sendo umas das principais alternativas para a substituição do café ou do chá preto (SINDIMATE'RS, 2015).

Vários estudos apontam para as características antioxidantes da erva mate e o impacto positivo desse fator para a saúde. A *Ilex paraguariensis* contém vários compostos que auxiliam na saúde do homem, tais como alcaloides, esteroides e/ou triterpenos, flavonoides, compostos fenólicos e ácidos orgânicos, além de macro e micronutrientes (ANTUNES, et.al. (2017).

Um antioxidante é qualquer substância capaz de retardar ou impedir danos devidos à oxidação (como rancificação e formação de *off-flavors* em alimentos) estando presente em pequenas concentrações, quando em comparação com o agente oxidante. As substâncias

antioxidantes podem apresentar diferentes propriedades protetivas e agir em diversas etapas do processo oxidativo, funcionando por diferentes mecanismos e são, portanto, classificadas em duas categorias principais: antioxidantes primários e secundários (SANTOS, 2010).

São considerados primários os compostos de ação antioxidante capazes de inibir ou retardar a oxidação por inativação de radicais livres graças à doação de átomos de hidrogênio ou de elétrons, o que transforma os radicais em substâncias estáveis. Os antioxidantes secundários apresentam uma grande variedade de modos de ação: ligação de íons metálicos (alteração de valência); inativação de ERO, conversão de hidroperóxidos em espécies não-radicalares ou absorção de radiação UV (SILVA et.al.2010).

Os compostos fenólicos da erva-mate apresentam essa ação antioxidante tendo grande importância na defesa aos radicais livres produzidos pelo metabolismo das células do nosso organismo em resposta a fatores externos (PRUDÊNCIO et al, 2011). Sua estrutura é formada por anéis aromáticos ligados a um ou mais grupos hidroxilas (ARCHELA, DALL ANTONIA, 2013).

Apesar de apresentar todas essas substâncias químicas potencialmente ativas, permitindo o seu uso industrial em diversos produtos, seu consumo ainda é fortemente ligado a hábitos culturais, o que acarreta em limitações em sua utilização (LUZ, 2011). Sendo assim, existe um interesse no desenvolvimento de alimentos com adição de erva-mate para o aproveitamento das suas qualidades funcionais.

2.4.1 Composição química da erva mate

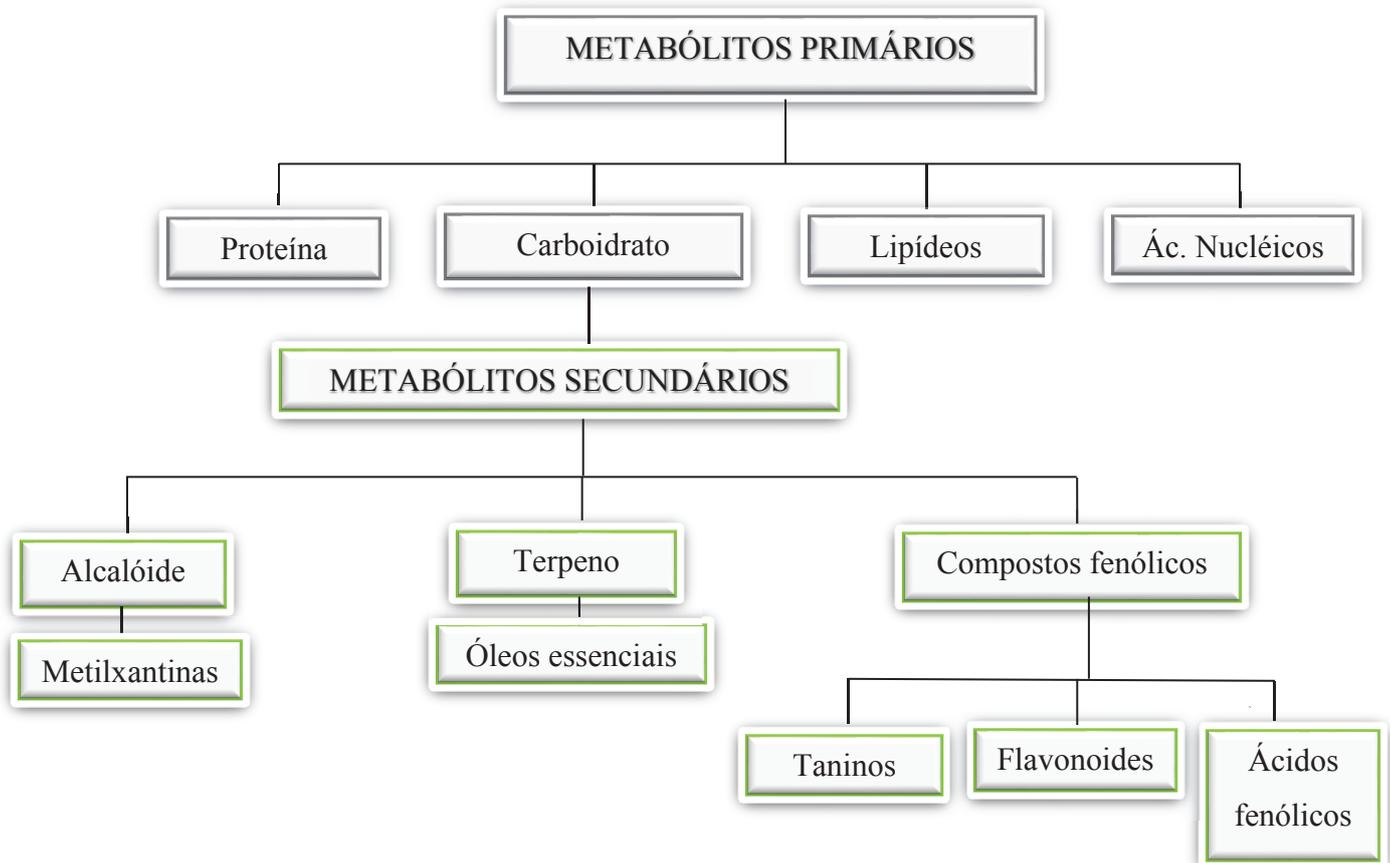
As plantas produzem compostos químicos, os metabólitos primários e os metabólitos secundários, sendo que os metabólitos secundários estão despertando grande interesse, devido a sua elevada atividade farmacológica, que fornece possibilidades na sua comercialização por parte da indústria de alimentos, agrônômica e perfumaria (FERREIRA, et. al. 2011). A biossíntese dos metabólitos secundários está relacionada às condições ambientais e de cultivo por esse motivo podem ocorrer alterações em rotas de síntese e degradação de compostos, como também na expressão gênica em resposta a algum tipo de estresse sofrido pela planta.

A erva-mate apresenta diferentes grupos químicos de metabólitos secundários, que vem sendo avaliados devido as suas propriedades biológicas, tais como saponinas, alcaloides, compostos fenólicos e óleo essencial (ANTUNES, 2017). Na forma de ácidos fenólicos, o ácido caféico, o ácido clorogênico e seus isômeros como o cafeoilquínicos, aos quais é atribuída a ação adstringente e antioxidante do produto, e na forma de flavonóides como a rutina,

quercetina e taninos (BERTÉ et al, 2011). As folhas apresentam vitaminas (A, C, B1 e B2), magnésio, cálcio, ferro, sódio e potássio.

Ao caracterizar a erva mate, Souza et al, (2015) classificou a mesma como rica nutricionalmente por apresentar proteína, lipídeos, e carboidratos em sua composição e ainda micronutrientes importantes na dieta humana como potássio e magnésio. Também possui uma ampla variedade de compostos funcionais ou biativos que possuem um mecanismo de ação capaz de modular a homeostase do organismo (ETCHEPARE et. al. 2015). A composição química está representada na figura 4.

Figura 4 - Composição química da erva mate. Esquema simplificado dos grupos metabólitos primários e grupos metabólitos secundários das plantas.



Fonte: Adaptado de Frizon (2011).

A biossíntese de metabólitos secundários está relacionada às condições ambientais, estas condições provocam alterações tanto em rotas de síntese e degradação de compostos quanto na expressão gênica em resposta a algum tipo de estresse, promovendo alterações no crescimento e na quantidade ou qualidade dos compostos secundários produzidos pelos vegetais (FRIZON, 2011).

Existem três grandes grupos de metabólitos secundários: a classe dos terpenos, que incluem os óleos essenciais, a classe dos compostos fenólicos, que envolve os taninos, flavonoides e ácidos fenólicos e a classe dos alcaloides, onde se encontram as metilxantinas. Os terpenos são construídos a partir do ácido mevalônico (no citoplasma) ou do piruvato e 3-fosfoglicerato (no cloroplasto). Os compostos fenólicos são derivados do ácido chiquímico ou ácido mevalônico. Por fim, os alcaloides são derivados de aminoácidos aromáticos (triptofano, tirosina), os quais são derivados do ácido chiquímico, e também de aminoácidos alifáticos (CHIESA, SCHLABITZ, SOUZA, 2012).

Os compostos fenólicos de plantas enquadram-se em diversas categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácidos benzóico e cinâmico), cumarinas, flavonóides, estilbenos, taninos condensados e hidrolisáveis, lignanas e ligninas. Dentre as diversas classes de substâncias antioxidantes de ocorrência natural, os compostos fenólicos têm recebido muita atenção nos últimos anos, porque a atividade antioxidante dos mesmos deve-se principalmente às suas propriedades redutoras e estrutura química. Estas características desempenham um papel importante na neutralização ou sequestro de radicais livres e quelação de metais de transição, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo. Os intermediários formados pela ação de antioxidantes fenólicos são relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias (PRECI et al., 2011).

2.4.2 Propriedades funcionais da erva mate nas matrizes alimentares

A importância da utilização da erva mate como um alimento funcional vem sendo demonstrada, através da comprovação da sua composição rica em compostos fenólicos. Os ácidos fenólicos são algumas das substâncias que compõem o grupo dos compostos fenólicos, são caracterizados por possuir um anel benzênico, um grupamento carboxílico, um ou mais grupamentos de hidroxila ou de metoxila na sua molécula. Isso lhe confere ação antioxidante para o alimento e para o organismo, prevenindo assim doenças cardiovasculares e prevenindo o câncer e outras doenças (FRIZON, 2015).

A partir do início dos anos 80, o interesse em encontrar antioxidantes naturais para o emprego em produtos alimentícios aumentou consideravelmente, cujo intuito foi de oferecer ao consumidor fontes de compostos biologicamente ativos, que contribuíssem para melhoria no estilo de vida. Muitos estudos têm comprovado relação inversa entre o consumo de frutas e vegetais ou alimentos com compostos bioativos com a incidência de determinados tipos de câncer, doenças cardiovasculares, inflamatórias, diabetes e aterosclerose. Essas doenças estão associadas à oxidação nos sistemas biológicos, que envolvem a geração e reação em cadeia de

radicais livres no organismo, os quais estão diretamente ligados ao surgimento dessas patologias (CARDOSO et al., 2011; LENQUISTE et al., 2012).

Os radicais livres são moléculas que possuem número ímpar de elétrons, constituídos por espécies instáveis e extremamente reativas, que para atingir estabilidade reagem com o que encontram capazes de lhes ceder elétrons levando a outras espécies instáveis (BERNARDES et al., 2011).

A adição de erva-mate em diversas matrizes alimentares buscando alternativas de uso e aplicação industrial dessa matéria-prima, por meio do desenvolvimento de novos produtos, visando à valorização dessa cultura e a ampliação de seu mercado pela diversificação dos produtos oferecidos e tornando os mesmos alimentos funcionais. Os alimentos funcionais podem ser descritos como alimentos ou ingredientes que além da sua função básica nutricional, inerente a sua composição química, possuem algum composto potencialmente benéfico a saúde. Sendo assim os alimentos funcionais atuam como auxiliares na manutenção da saúde e na prevenção de diversas doenças (JIMENEZ, GARCIA et al, 2013).

2.4.3 Extração e utilização do extrato da erva mate

A extração é uma operação que tem o objetivo de separar determinadas substâncias a partir de várias matrizes, sólidas ou líquidas, orgânicas ou inorgânicas, através de processos químicos, físicos ou mecânicos. A técnica ou o método de extração ideal não deveria utilizar solventes orgânicos, ser barata, exigir baixo tempo e custo de preparo da amostra, ser eficiente e capaz de separar os compostos simultaneamente (SERAFIN, 2016).

A escolha do método de extração está relacionada à complexidade estrutural e composição da matriz em questão, por isso é fundamental o conhecimento das propriedades dos constituintes de interesse e seu comportamento com os diferentes solventes. O ideal é determinar com antecedência o objetivo final do extrato, adequando a metodologia aos compostos que deseja extrair (BRACESCO, 2019).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O amido de mandioca, polvilho azedo e o amido padrão foram cedidos pela empresa Belmix, Passo Fundo, Brasil. O amido padrão, modificado quimicamente, foi fornecido pela empresa Lorenz. As folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), safra 2018, foram fornecidas pela empresa Inovamate, localizada na cidade de Ilópolis – RS.

3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Este estudo foi dividido em dois experimentos, e foram executados conforme Tabela 1 e 2. No experimento 1 o amido de mandioca foi modificado por TTBU pelo emprego de diferentes umidades para elaboração de pães de queijo e comparados com os pães de queijo elaborados com amido quimicamente modificado adquirido comercialmente. O delineamento experimental do experimento 1 constou de 6 tratamentos conforme descrito na Tabela 1. Os amidos modificados foram avaliados quanto as propriedades de pasta e perfil de textura dos géis bem como poder de inchamento e solubilidade. Além disso, os amidos modificados foram utilizados para elaboração dos pães de queijo e avaliados quanto ao índice de expansão, perfil de textura, atividade de água e avaliação macroscópica.

Tabela 1 - Delineamento experimental para a modificação do amido por TTBU.

Tratamentos	Variáveis independentes	Variáveis dependentes
	Umidade de modificação	
		Análise do amido modificado
		Umidade
		Propriedades de pasta (RVA)
1	Amido de mandioca	Textura dos géis
2	Amido Padrão	Poder de inchamento e solubilidade
3	30%	Análise termogravimétrica (TG)
4	38%	Temperatura de gelatinização (DSC)
5	44%	Grupos funcionais (FTIR)
6	50%	Analises do pão de queijo
		Índice de Expansão
		Atividade de Água
		Textura

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

O amido modificado por TTBU com 44% de umidade apresentou as características semelhantes ao amido padrão e o melhor comportamento no teste de panificação, então foi utilizado para compor o delineamento do experimento 2. Nessa etapa, os pães de queijo foram adicionados de diferentes concentrações de extrato de erva mate (0%, 25%, 50%, 75% e 100%) em substituição a água e avaliados quanto sua composição química, propriedades funcionais e propriedades tecnológicas.

Tabela 2 - Delineamento experimental para elaboração de pão de queijo com adição de erva-mate.

Tratamentos	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Concentração de extrato de erva-mate (%)		
			Análises do extrato de erva mate
			Composição química
			Compostos fenólicos
			Atividade Antioxidante
			Análises do amido com adição de extrato de erva mate
1	Amido Padrão 100		Propriedades de Pasta
2	Amido Padrão 75		Perfil de Textura
3	Amido Padrão 50		Análises do pão de queijo
4	Amido Padrão 25		Índice de Expansão
5	Amido Padrão 0		Atividade de Água
6	Amido TTBU 100		Grupos funcionais (FTIR)
7	Amido TTBU 75		Análise termogravimétrica (TG)
8	Amido TTBU 50		Compostos fenólicos
9	Amido TTBU 25		Atividade Antioxidante
10	Amido TTBU 0		Índice de Expansão
			Cor
			Perfil de Textura
			Análise Sensorial (aceitabilidade e CATA)

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

3.2 OBTENÇÃO DO AMIDO MODIFICADO

A modificação do amido foi realizada através do método pelo método descrito por Horndok e Noomhorm (2007), com modificações. O tratamento térmico em baixa umidade (TTBU), em diferentes umidades. Com base nos resultados dos testes preliminares, as umidades 30%, 38%, 44% e 50% foram escolhidas para compor o delineamento experimental. Para correção da umidade, a água foi adicionada nos amidos e homogeneizados em batedeira planetária (modelo da batedeira) e armazenadas em frascos de vidro hermeticamente fechados. Após 24h, as amostras foram colocadas em autoclave vertical com pressão constante de 0,5 Kgf.cm⁻² após atingir a temperatura de 120°C, as amostras permaneceram durante 30 minutos. Após esse período os amidos modificados foram secos em estufa com temperatura inferior a 40 °C até umidade inferior a 13%, foram moídos e armazenados em temperatura ambiente.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS AMIDOS

3.3.1 Umidade

A determinação de umidade foi realizada por dessecação em estufa, segundo metodologia descrita pelo método da AACC. Todos os amidos modificados apresentaram umidade inferior a 10%.

3.3.2 Propriedades de pasta (RVA)

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) (*Rapid Visco Analyser*, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), utilizando o perfil Standard Analysis 1. Uma amostra de 3,0 g de amido, corrigida para 14% de umidade adicionada de 25 mL de água destilada foi utilizada para esta avaliação. As amostras foram aquecidas a 50 °C em 1 min e, posteriormente, a 95 °C em 3,5 min, sendo mantidas a 95 °C durante 2,5 min. A seguir, foram resfriadas para 50 °C em 3,8 min. e mantidas a 50 °C por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida a 960 rpm durante 10 s e então mantida a 160 rpm durante o restante do processo. Foram avaliadas a temperatura de início de formação de pasta, a viscosidade máxima, a quebra da viscosidade, a viscosidade final e a tendência à retrogradação.

3.3.3 Análise do Perfil de Textura dos Géis

As análises do perfil da textura dos géis de amido foram avaliadas através de Texturômetro (Texture Analyser TAXTplus, Stable Micro Systems) segundo metodologia

citada por Yoenyongbuddhagal e Noohorn (2002). Após a análise de RVA (item 6.5.1) os *canister* contendo as amostras foram seladas com parafilme e armazenadas a temperatura ambiente por 24 h. Os géis foram perfurados a $1,0 \text{ mm.s}^{-1}$ a uma distância de 10 mm usando sonda cilíndrica de aço inoxidável de 20 mm de diâmetro (P/20). A força máxima foi reportada como a dureza de gel (altura do primeiro pico).

3.3.4 Poder de Inchamento e Solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade do amido foram determinados conforme método descrito por Leach Mcoowen e Schoch (1959). A determinação envolve a suspensão em tubos de centrifuga de 1 g de amido em 50 ml de água (50°C). Após 1 h de aquecimento em banho de água (60°C , 70°C , 80°C e 90°C), os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e centrifugados a 1000g por 20 min. O sobrenadante foi coletado e seco em estufa (105°C) até massa constante para a quantificação da fração solúvel. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos, foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade foi calculada pela razão da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em porcentagem, enquanto o poder de inchamento foi obtido pela relação da massa final intumescida pela massa inicial de amido, sendo descontada a quantidade de amido solúvel.

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TG)

As propriedades térmicas das amostras foram determinadas utilizando Analisador Termogravimétrico (TGA) (TGA 4000System, Perkin Elmer, EUA) e a taxa de aquecimento que foi empregada é de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ nas temperaturas de 25 a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.6 Temperatura de Gelatinização (DSC)

As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC – 60, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de 2,5 mg de amido foi colocada em recipiente de alumínio, aquecida em atmosfera de nitrogênio de 25 a $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C por minuto}$. A entalpia de gelatinização (ΔH), a temperatura inicial (T_0), o pico de temperatura (T_p) e a temperatura final (T_c) de gelatinização foram obtidos pelo uso do software TAD Instruments do próprio equipamento, realizado em triplicata.

3.4 PROCESSAMENTO DAS FOLHAS DE ERVA MATE

As folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) *in natura* foram obtidas da safra 2017, e fornecidas pela empresa Inovamate, localizada na cidade de Ilópolis – RS. As folhas foram lavadas manualmente em água corrente para retirada das sujidades aparentes e posteriormente submetidas ao processo de inativação de enzimas (branqueamento), na qual foram submersas em água a 95 ± 2 °C durante 30 segundos, e em seguida resfriadas por imersão em água contendo gelo. Após esta etapa, passaram pelo processo de pré-secagem em centrífuga manual para retirada do excesso de água. Estas folhas foram secas em estufa com circulação de ar a 45 ± 2 °C durante 24 horas. As folhas secas foram trituradas em moinho de facas (Marconi, M048), foram identificadas e acondicionadas em embalagens de polietileno e levadas para o armazenamento em temperatura de -18 ± 2 °C.

3.4.1 Obtenção do extrato de erva mate

Os extratos das folhas de erva-mate foram preparados de acordo com a metodologia descrita por Asolini et al. (2006), com adaptações, utilizando 25 g de folhas secas e moídas em 100 ml de água destilada e mantidas em banho-maria a 99 ± 2 °C durante 5 minutos, sob agitação constante. O extrato foi filtrado em papel filtro, e o sobrenadante acondicionado em tubos de ensaio sendo mantido armazenado a -20 ± 2 °C até a realização das análises no extrato e nos pães de queijo no qual o extrato foi substituído pela água na sua elaboração. A porcentagem de 25% para a obtenção dos extratos foi definida em testes preliminares e avaliada a maior concentração de fenólicos.

3.4.2 Composição Química

As análises de teor de umidade, foi determinado em estufa a 105 ± 2 °C. O resíduo mineral fixo foi determinado em forno mufla a 550 ± 2 °C. O teor de proteínas foi avaliado através da determinação de teor de nitrogênio total pelo método de Kjeldahl (fator de conversão 6,25) e o teor de lipídios foi determinado pelo método de Soxhlet. Todas as análises foram realizadas de acordo com as metodologias descritas pela Association of Official Analytical Chemists, seguindo os métodos n° 925.09, 923.09, 920.87 e 920.85, respectivamente (AACC, 2005).

3.4.3 Teor de Compostos Fenólicos

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado utilizando o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (SINGLETON et al., 1999) com algumas modificações. Alíquotas de 0,2 mL dos extratos foram diluídas em 5,0 mL de água deionizada e 0,25 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (1 M) para a oxidação. Após 5 min de reação, a mistura foi neutralizada com 1,5 mL de carbonato de sódio 20 % (p/v) e agitada em vórtex durante 1 min. Após incubação de 30 min no escuro e a temperatura ambiente, a absorbância das amostras foi medida em espectrofotômetro UV-VIS 28 (modelo U-1800, Hitachi, Japão) com comprimento de onda de 765 nm. A quantificação foi realizada com base na curva padrão de ácido gálico. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (GAE) por 100 gramas da amostra.

3.4.4 Atividade Antioxidante por ABTS

A atividade antioxidante das amostras pelo método ABTS [2,2'-azino-bis-3-etilbenzoatiazolina-6-ácido sulfônico foi determinada conforme metodologia descrita por RE et al. (1999). A partir do preparo da solução estoque ABTS 7 mM e da solução de persulfato de potássio 2,45 mM, foi preparada a solução radical ABTS com a reação de 50 mL da solução estoque de ABTS e com 50 mL da solução de persulfato de potássio, a qual foi homogeneizada e mantida ao abrigo da luz por no mínimo 16 horas antes do início das análises. Para a realização do ensaio, uma alíquota de 20 µL de extrato foi misturada com 980 µL da solução radical ABTS. Após 6 minutos de incubação sob o abrigo de luz, a absorbância da mistura foi medida em espectrofotômetro UV-VIS (modelo U-1800, Hitachi, Japão) a 734 nm. A quantificação foi feita com base em uma curva padrão Trolox e os resultados serão expressos em mM de Trolox por grama de amostra. O cálculo da porcentagem de inibição do radical foi realizado pela equação 1:

$$(\%inibição) = 1 - (af).Aox100 \quad 1 \quad \text{Eq (1)}$$

Sendo:

Af = Leitura das amostras em 734 nm

A0 = Leitura do branco com solução diluída de ABTS em 734 nm

3.4.5 Atividade antioxidante por FRAP

O potencial antioxidante redutor férrico (FRAP) foi realizado de acordo com Benzie e Train (1996) com modificações de Arnous et al. (2002). Para a realização do ensaio, uma alíquota de 200 µL de amostra (extrato) foi adicionado ao tubo juntamente com 200 µL de

solução de cloreto férrico e mM. Os tubos foram deixados em repouso durante 30 minutos em banho-maria a 37°C. Em seguida, foi adicionado 3600 uL da solução TPTZ nos tubos com as amostras e no branco e deixado em ambiente escuro durante 10 minutos para a reação. Após os 10 minutos, o espectrofotômetro foi zerado com branco e após realizado a leitura das amostras em 620 nm. A quantificação foi feita com base em uma curva padrão Trolox, e os resultados foram expressos em uM Trolox/g de amostra.

3.4.6 Atividade Antioxidante - DPPH

A avaliação da atividade antioxidante por meio da capacidade sequestrante de radicais 2,2-difenil-1 picrilhidrazil (DPPH) foi realizada de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) com algumas modificações. Para tanto, pesou-se 0,03943 g do DPPH em um becker envolto de papel alumínio e dissolveu-se em 10 mL de etanol absoluto. A partir dessa solução, fez-se uma diluição 1:100 com etanol 80%, até que a absorbância ficasse entre 0,5 nm e 0,6 nm, em um comprimento de onda de 515 nm. Essa leitura foi realizada após a calibração do espectrofotômetro (marca Eppendorf, modelo Kinetic) com etanol 80%.

O teste DPPH foi realizado utilizando-se tubos de ensaio, onde transferiu-se 0,1 mL de amostra, seguido de 2,9 mL da solução de DPPH. Os tubos foram agitados em Vórtex e então, mantidos em ambiente escuro até a leitura que foi realizada após 30 mim.

Neste trabalho os resultados foram expressos em percentual de inibição (% de inibição) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSSET,1995; PRUDÊNCIO et.al. 2011; LARRAURI; SAURA-CALIXTO, 1998; KARADAQ, et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2015). O cálculo da porcentagem de inibição do radical foi realizado como demonstra a Equação 2, descrita por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995).

$$\% \text{ de inibição} = (1 - Af) \times 100 \div A_0 \quad \text{Eq (2)}$$

Onde:

A0: absorbância inicial

Af: absorbância final

3.4.7 Espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das cápsulas foram coletados usando um espectrômetro de FTIR (IRPrestige-21; Shinadzu Corp., Japão) equipado com acessório de refletância total atenuada (ATR) (Pike Technologies, Madison, WI, USA). As amostras foram escaneadas de 600 até

4000 cm^{-1} com 4 cm^{-1} de resolução. Uma média de 40 escaneamentos foi utilizada para cada espectro.

3.4.8 Análise Termogravimétrica TG

As propriedades térmicas das amostras que foram obtidas foram determinadas utilizando Analisador Termogravimétrico (TGA) (TGA 4000 Systems, Perkin Elmer, EUA) e a taxa de aquecimento que foi empregada será de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ nas temperaturas de 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$.

3.4.9 Propriedades de pasta (RVA) do amido adicionado de extrato de erva-mate em substituição a água.

As propriedades de pasta dos amidos modificados e com adição do extrato de erva mate foram avaliadas em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) (*Rapid Visco Analyser*, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), utilizando o perfil Standard Analysis 1. Uma amostra de 3,0 g de amido, corrigida para 14% de umidade adicionada de 25 mL de água destilada na amostra de 0% de extrato e 25%, 50%, 75% e 100%, deste valor de extrato respectivamente foi utilizada para esta avaliação. As amostras foram aquecidas a 50 $^{\circ}\text{C}$ em 1 min e, posteriormente, a 95 $^{\circ}\text{C}$ em 3,5 min, sendo mantidas a 95 $^{\circ}\text{C}$ durante 2,5 min. A seguir, foram resfriadas para 50 $^{\circ}\text{C}$ em 3,8 min. e mantidas a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida a 960 rpm durante 10 s e então mantida a 160 rpm durante o restante do processo. Foram avaliadas a temperatura de início de formação de pasta, a viscosidade máxima, a quebra da viscosidade, a viscosidade final e a tendência à retrogradação.

3.4.10 Textura dos géis de amido adicionados de extrato de erva-mate

As análises do perfil da textura dos géis de amido modificados e adicionado com o extrato de erva mate foram avaliadas através de Texturômetro (Texture Analyser TAXTplus, Stable Micro Systems) segundo metodologia citada por Yoenyongbuddhagal e Noohorn (2002). Após a análise de RVA (item 6.5.1) os *canister* contendo as amostras foram seladas com parafilme e armazenadas a temperatura ambiente por 24 h. Os géis foram perfurados a 1,0 mm.s^{-1} a uma distância de 10 mm usando sonda cilíndrica de aço inoxidável de 20 mm de diâmetro (P/20). A força máxima foi reportada como a dureza de gel (altura do primeiro pico).

3.5 ELABORAÇÃO DE PÃO DE QUEIJO COM AMIDO MODIFICADO

O amido modificado que apresentou os melhores resultados no experimento 1 foi utilizado para elaboração do pão de queijo com adição do extrato de erva-mate. Inicialmente

foi realizada a homogeneização dos ingredientes para a preparação da pré mistura, polvilho azedo, amido de mandioca, amido modificado, soro de queijo, sal, aroma de queijo e a gordura vegetal, que foram misturados na batedeira por cinco minutos. Em seguida foram acrescentados ao *mix* os ingredientes líquidos, o ovo, a água gelada e o queijo. Na sequência foi feita a homogeneização dessa mistura na batedeira por cinco minutos. Os pães de queijo foram moldados com 3 cm de altura por 3 cm de diâmetro, pesando em torno de 30 gramas cada, foram assados em forno elétrico a 180 °C por 20 min. As formulações de pão de queijo utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Formulação de pão de queijo

INGREDIENTES	Pão de Queijo				
	0%	25%	50%	75%	100%
Polvilho Azedo (g)	210	210	210	210	210
Polvilho doce (g)	430	430g	430g	430g	430g
Gordura Vegetal (g)	128	128	128	128	128
Amido Padrão ou modificado (g)	180	180	180	180	180
Soro de Queijo (g)	30	30	30	30	30
Sal (g)	25	25	25	25	25
Aroma de Queijo (mL)	3	3	3	3	3
Ovos (g)	200	200	200	200	200
Queijo Mussarela (g)	200	200	200	200	200
Água (mL)	75	56,8	37,5	18,2	0
Extrato Erva Mate (mL)	0	18,2	37,5	56,8	75

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

3.5.1 Índice de Expansão

O coeficiente de expansão dos pães de queijo (C_e) foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$C_e = V_2 \times 100 \div V_1 \quad \text{Eq (3)}$$

Onde:

C_e = coeficiente de expansão (%);

V_2 = volume do pão de queijo assado (cm³);

V_1 = volume da massa crua, (cm³)

3.5.2 Atividade de Água (Aw)

A determinação da Aw foi realizada utilizando-se o aparelho marca Texto 650, previamente calibrado com soluções saturadas de cloreto de sódio, cloreto de potássio e água deionizada, essa análise foi realizada logo após o término da elaboração do pão de queijo.

3.5.3 Extração dos Compostos Fenólicos do Pão de Queijo

Os extratos foram preparados de acordo com as metodologias descritas por Moore et al. (2006) e Mira et al. (2008), com adaptações. Os compostos foram extraídos pela agitação contínua de 2 g de amostra de pão de queijo liofilizados, 10 mL de etanol 80 % durante o tempo de 10 minutos em equipamento vórtex. Após, as amostras foram centrifugadas durante 10 minutos a 5000 rpm e o sobrenadante transferido para balão volumétrico de 25 mL. O procedimento de extração foi repetido utilizando o precipitado por mais duas vezes, com adição de 10 e 5 mL de etanol 80%, respectivamente em cada extração subsequente. Os sobrenadantes coletados foram combinados e o volume completado para 25 mL com etanol 80 %. Os extratos foram armazenados a -20 ± 2 °C até a realização da análise.

3.5.4 Determinação de Compostos Fenólicos.

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado utilizando o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (SINGLETON et al., 1999) com algumas modificações. Alíquotas de 0,2 mL dos extratos foram diluídas em 5,0 ml de água deionizada e 0,25 ml de reagente de Folin-Ciocalteu (1 M) para a oxidação. Após 5 min de reação, a mistura foi neutralizada com 1,5 ml de carbonato de sódio 20 % (p/v) e agitada em vórtex durante 1 min. Após incubação de 30 min no escuro e a temperatura ambiente, a absorbância das amostras foi medida em espectrofotômetro UV-VIS 28 (modelo U-1800, Hitachi, Japão) com comprimento de onda de 765 nm. A quantificação foi realizada com base na curva padrão de ácido gálico. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (GAE) por 100 gramas da amostra.

3.5.5 Determinações de antioxidante - ABTS

A atividade antioxidante das amostras pelo método ABTS [2,2'-azino-bis-3-etilbenzoatiazolina-6-ácido sulfônico] foi determinada conforme metodologia descrita por RE et al. (1999). A partir do preparo da solução estoque ABTS 7 mM e da solução de persulfato de potássio 2,45 mM, foi preparada a solução radical ABTS com a reação de 50 ml da solução estoque de ABTS e com 50 ml da solução de persulfato de potássio, a qual foi homogeneizada e mantida ao abrigo da luz por no mínimo 16 h antes do início das análises. Para a realização

do ensaio, uma alíquota de 20 µL de extrato foi misturada com 980 µL da solução radical ABTS. Após 6 min de incubação sob o abrigo de luz, a absorbância da mistura foi medida em espectrofotômetro UV-VIS (modelo U-1800, Hitachi, Japão) a 734 nm. A quantificação foi feita com base em uma curva padrão Trolox e os resultados expressos em mM de Trolox por grama de amostra. O cálculo da porcentagem de inibição do radical foi baseado na equação 1.

$$(\% \text{ inibição}) = 1 - (Af).Aox100 \quad \text{Eq (4)}$$

Sendo:

Af = Leitura das amostras em 734 nm

A0 = leitura do branco com solução diluída de ABTS em 734 nm

3.5.6 Atividade Antioxidante – FRAP

O potencial antioxidante redutor férrico (FRAP) foi realizado de acordo com Benzie e train (1996) com modificações de Arnous et al. (2002). Para a realização do ensaio, uma alíquota de 200 uL de amostra (extrato) foi adicionado ao tubo juntamente com 200 uL de solução de cloreto férrico e mM. Os tubos foram deixados em repouso durante 30 minutos em banho-maria a 37°C. Em seguida, foi adicionado 3600 uL da solução TPTZ nos tubos com as amostras e no branco e deixado em ambiente escuro durante 10 minutos para a reação. Após os 10 minutos, o espectrofotômetro foi zerado com branco e após realizado a leitura das amostras em 620 nm. A quantificação foi feita com base em uma curva padrão Trolox, e os resultados foram expressos em uM Trolox por g de amostra.

3.5.7 Atividade antioxidante – DPPH

A avaliação da atividade antioxidante por meio da capacidade sequestrante de radicais 2,2-difenil-1 picrilhidrazil (DPPH) foi realizada de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) com algumas modificações. Para tanto, pesou-se 0,03943 g do DPPH em um becker envolto de papel alumínio e dissolveu-se em 10 mL de etanol absoluto. A partir dessa solução, fez-se uma diluição 1:100 com etanol 80%, até que a absorbância ficasse entre 0,5 nm e 0,6 nm, em um comprimento de onda de 515 nm. Essa leitura foi realizada após a calibração do espectrofotômetro (marca Eppendorf, modelo Kinetic) com etanol 80%.

O teste DPPH foi realizado utilizando-se tubos de ensaio, onde transferiu-se 0,1 ml de amostra, seguido de 2,9 ml da solução de DPPH. Os tubos foram agitados em Vórtex e então, mantidos em ambiente escuro até a leitura que foi realizada após 30 mim.

Neste trabalho os resultados foram expressos em percentual de inibição (% de inibição) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET,1995; SÁNCHEZ-MORENO; LARRAURI; SAURA-CALIXTO, 1998; KARADAQ, et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2015). O cálculo da porcentagem de inibição do radical foi realizado como demonstra a Equação 2, descrita por Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995).

$$\% \text{ de inibição} = (1 - Af) \times 100 \div A_0 \quad \text{Eq (5)}$$

Onde:

A₀: absorbância inicial

A_f: absorbância final

3.5.8 Cor

A cor da crosta e do miolo dos pães de queijo foram determinadas em aparelho espectrofotômetro (HunterLab, ColorQuest II Sphere, Inglaterra), com sensor ótico geométrico de esfera. O aparelho foi calibrado com cerâmica e realizado a leitura por reflexão e ângulo de observação de 2°, iluminante principal D75 e iluminante secundário D65. No sistema Hunter de cor, corrigido pela CIELAB (International Commission on Illumination), os valores L* (luminosidade) variam de zero (preto) a 100 (branco), -a* (verde) a +a* (vermelho), e -b* (azul) a +b* (amarelo).

3.5.9 Análise do perfil de Textura (TPA)

A análise de perfil de textura (TPA) dos pães de queijo foi realizada utilizando cinco amostras de 25mm espessura em equipamento texturômetro (TA.XT plus, Stable Micro Systems, Inglaterra), com probe cilíndrico de alumínio P/36R (36 mm diâmetro), velocidade pré-teste = 3,0 mm s⁻¹; velocidade de teste = 5 mm s⁻¹; velocidade de pós-teste = 5 mm s⁻¹, distância do probe: 10,2 mm, tempo de espera de 0,1 s e força de compressão de 10 g. Os parâmetros avaliados foram: dureza, elasticidade e coesividade.

3.5.10 Análise Sensorial

A realização da análise sensorial foi previamente aprovada pelo comitê de ética da Universidade de Passo Fundo, sob o parecer nº 3.507.908. A equipe de provadores foi constituída por 75 provadores não-treinados, de ambos os sexos, composta por adultos que circulavam no prédio do Curso.

Foram avaliados o pão de queijo preparado com o amido modificado comercial, o pão de queijo preparado com a modificação de TTBU com 44% de umidade e ainda o pão de queijo com amido modificado TTBU 44% com 50% de extrato de erva mate.

3.5.10.1 Métodos Afetivos- Aceitabilidade

Para a análise sensorial foi conduzida por teste de aceitabilidade, com as diferentes formulações do pão de queijo. O objetivo do teste foi de avaliar o grau com que os consumidores gostaram ou desgostaram (Teste de aceitação – Teste de Escala Hedônica) dos produtos mencionados.

As amostras foram submetidas à cocção em forno e distribuídas aos provadores de forma monádica e balanceada, em recipientes codificados com números aleatórios de três dígitos, juntamente com as fichas de avaliação dos testes afetivos, Escala hedônica estruturada de nove pontos (QUEIROZ, 2006).

Os testes foram conduzidos nas cabines do laboratório de análise sensorial da UPF em testes individuais. O teste de aceitação avalia o quanto um consumidor gosta ou desgosta de um determinado produto, para avaliar a aceitabilidade do consumidor foi utilizado o método da escala hedônica, estruturada de nove pontos (1-Desgostei muitíssimo, 2- Desgostei muito, 3- Desgostei regularmente, 4-Desgostei ligeiramente, 5-indiferente, 6-Gostei ligeiramente, 7- Gostei regularmente, 8-Gostei muito, 9-Gostei muitíssimo).

3.5.10.2 Check-All-That-Apply (CATA)

O método *Check-All-That-Apply* (CATA) tem sido usado nos últimos anos para obter-se rapidamente perfis de produtos através da percepção de consumidores. Aos participantes foi apresentada uma lista de atributos, e foram solicitados a indicarem as palavras/frases que descreviam adequadamente sua avaliação da amostra. Os termos incluíam atributos sensoriais, respostas emocionais e/ou hedônicas ou outros termos que o consumidor podia associar com a amostra.

O método foi aplicado com 75 provadores, entre alunos, professores e funcionários da UPF, a ordem de apresentação dos termos na lista CATA foi casualidade entre os participantes. Para a análise dos dados, utilizou-se estatística de comparação da frequência dos atributos baseada no Cochran Q test. Em uma mesma sessão, o consumidor pode responder um questionário CATA e avaliar a aceitabilidade de produtos, obtendo-se assim dados que

relacionam resultados hedônicos e descritivos. A segue modelo ficha Cata aplicada para análise sensorial.

Ficha Avaliação Sensorial – CATA

Selecione todas as características que representam esta amostra de pão de queijo que você está provando.

- | | |
|---|--|
| <input type="radio"/> Muito Crocante | <input type="radio"/> Muita cor esverdeada |
| <input type="radio"/> Pouco crocante | <input type="radio"/> Textura macia |
| <input type="radio"/> Muito borrachudo | <input type="radio"/> Textura pouco macia |
| <input type="radio"/> Pouco borrachudo | <input type="radio"/> Textura muito macia |
| <input type="radio"/> Muito gosto de queijo | <input type="radio"/> Textura muito Dura |
| <input type="radio"/> Pouco gosto de queijo | <input type="radio"/> Textura pouco dura |
| <input type="radio"/> Pouca cor amarelada | <input type="radio"/> Sabor agradável |
| <input type="radio"/> Muita cor amarelada | <input type="radio"/> Sabor pouco amargo |
| <input type="radio"/> Pouca cor esverdeada | <input type="radio"/> Sabor muito amargo |

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as determinações analíticas foram realizadas no mínimo em triplicada, exceto para análise de propriedades térmicas (DSC) e quando indicado. A média e desvio padrão foram reportados. Os resultados foram analisados com o programa Statistica 7 através da análise de variância (Anova) e nos modelos significativos as médias comparadas pelo teste de Tukey, a 95% de intervalo de confiança aplicado teste t de student quando comparados dois grupos.

A análise estatística da aceitabilidade dos pães de queijo foi realizada através da análise de variância (Anova) e a análise estatística do método CATA foi realizado através do teste Q de Cochran.

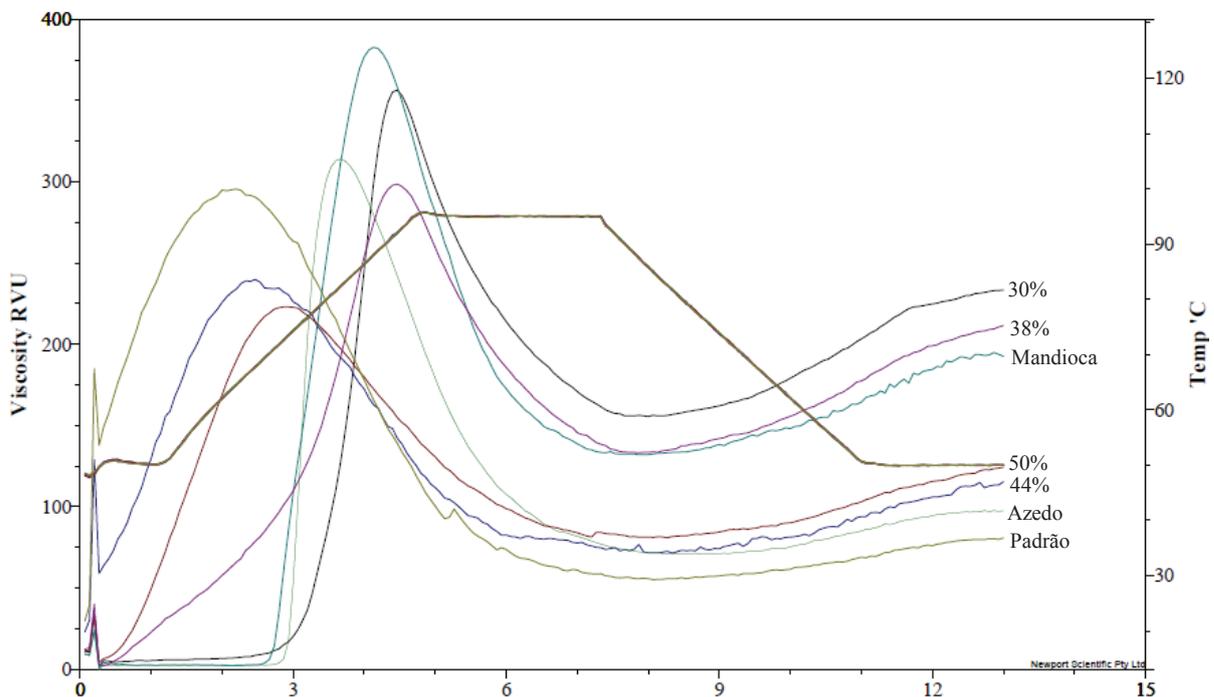
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITOS DA MODIFICAÇÃO FÍSICA NAS PROPRIEDADES DO AMIDO DE MANDIOCA E CARACTERÍSTICAS DOS PÃES DE QUEIJO

4.1.1 Propriedades de pasta dos amidos

A Figura 5 apresenta o perfil de gelatinização dos amidos modificados por TTBU nas diferentes umidades, do amido padrão e amido de mandioca. As modificações por TTBU com umidade 44% e 50% apresentaram perfil semelhante ao amido padrão. Uma vez que um dos objetivos do trabalho foi a substituição do amido padrão, modificado quimicamente, por um amido modificado fisicamente, o perfil de viscosidade semelhante é um indicativo de que a substituição pode ser bem sucedida.

Figura 5 - Propriedades de pasta do amido de mandioca, polvilho azedo (PA), padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Na Tabela 4 os parâmetros do perfil de viscosidade dos amidos modificados por TTBU demonstram a semelhança entre as modificações com 38%, 44% e 50% de umidade ao amido comercial. Além disso, estes amidos não apresentaram diferença significativa da temperatura de pasta em relação ao amido padrão. Ainda, as propriedades de pasta medida pelo RVA

iniciam a análise na temperatura de 50 °C, com isso, observa-se que esses amidos apresentaram viscosidade a frio, sendo um indicativo de um amido pré-gelatinização.

Tabela 4 - Propriedades de pasta do amido de mandioca, azedo, padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades

Amidos ¹	Temperatura de Pasta (°C)	Pico de Viscosidade (RVU)	Quebra (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Retrogradação (RVU)
Mandioca	69,47 ± 0,98 ^b	383,25 ± 20,50 ^a	255,06 ± 14,74 ^a	188,52 ± 10,52 ^b	60,33 ± 3,72 ^b
Azedo	71,78 ± 0,02 ^a	315,69 ± 4,54 ^b	245,33 ± 3,46 ^a	96,86 ± 1,48 ^{de}	26,50 ± 0,22 ^d
Padrão	50,07 ± 0,02 ^c	350,42 ± 42,15 ^{ab}	241,25 ± 0,58 ^a	85,06 ± 3,66 ^e	27,08 ± 1,15 ^d
30%	70,68 ± 0,92 ^{ab}	354,02 ± 13,21 ^{ab}	198,08 ± 5,49 ^b	232,44 ± 6,43 ^a	76,50 ± 2,10 ^a
38%	50,12 ± 0,07 ^c	323,41 ± 23,52 ^b	185,28 ± 18,34 ^{bc}	219,41 ± 7,25 ^a	81,28 ± 2,93 ^a
44%	50,10 ± 0,08 ^c	229,61 ± 8,95 ^c	160,89 ± 6,68 ^{cd}	109,80 ± 5,32 ^{cd}	41,08 ± 2,46 ^c
50%	50,05 ± 0,00 ^c	226,19 ± 2,70 ^c	144,34 ± 1,88 ^d	124,70 ± 0,39 ^c	42,83 ± 0,43 ^c

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey.

Quando o amido é aquecido em excesso de água, seus grânulos intumescem e a organização cristalina decompõem-se, formando regiões amorfas. A ocorrência dessa desordem molecular é chamada de gelatinização, sendo a mesma definida como o aumento inicial rápido da viscosidade, que normalmente ocorre nos primeiros cinco minutos de aquecimento (WEBER, 2009). A temperatura de pasta indica a temperatura na qual a viscosidade começa a aumentar, o polvilho azedo possui a maior temperatura de pasta, observamos também que as modificações com umidade superior a 38%, 44% e 50%, obtiveram valores similares ao padrão, indicando que as amostras apresentam viscosidade a frio, como mencionado anteriormente. Isso ocorre porque esses amidos durante a modificação por TTBU sofreram um possível processo de pré gelatinização.

O pico de viscosidade está relacionado com a capacidade do amido de absorver água e conseqüentemente ao grau de intumescimento dos grânulos durante o aquecimento. O pico de viscosidade dos amidos modificados por TTBU diminui gradativamente com o aumento da umidade de modificação não apresentando diferença estatística entre os amidos com 30% e 38% e entre 44% e 50% de umidade.

Essas alterações também foram observadas no estudo realizado por Gonçalves et.al (2009), com amido de batata doce no qual observou-se que a modificação por TTBU provoca

uma alteração na estrutura molecular do amido, ocorrendo uma reorganização interna que vai alterar a viscosidade dos amidos. Com a modificação as pontes de hidrogênio são destruídas e as moléculas de amilose e amilopectina se organizam e tornam a estrutura mais estável. Tais variações evidenciaram modificações na estrutura granular interna dos amidos, tanto em áreas cristalinas como amorfas do grânulo.

Mendes, et al (2018), também reportou alterações na estrutura do amido de milho modificado por annealing (ANN), por tratamento térmico de baixa umidade (HMT) e por extrusão. Confirmando que os métodos de modificação física do amido provocam alterações na estrutura e nas propriedades funcionais e tecnológicas do amido.

Em relação a quebra nenhuma das modificações por TTBU apresentou valores semelhantes ao amido padrão, sendo que este ficou estatisticamente igual ao amido de mandioca e azedo. Entre as modificações o amido com 44% e 50% apresentaram os menores valores de quebra. Na viscosidade final e a retrogradação o amido padrão também apresentou valores inferiores aos demais amidos, mas entre as modificações por TTBU, o amido que foi modificado com 44% de umidade obteve os menores valores, tanto de viscosidade final quanto de retrogradação, isso sugere que os dois poderão ter um comportamento semelhante, ou seja, apresentam viscosidade a frio e a menor retrogradação, mantendo assim a qualidade do produto, pois terão uma menor perda de água.

4.1.2 Análise do Perfil de Textura (TPA) dos géis dos amidos

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das texturas dos amidos modificados por TTBU em diferentes umidades, padrão, amido de mandioca e polvilho azedo. Na análise de textura dos amidos foi observado um aumento na firmeza dos géis com a modificação por TTBU, sendo que os amidos com 30% e 38% de umidade, obtiveram os maiores índices. As modificações diminuíram a firmeza conforme aumentou a umidade de tratamento para as amostras de 44% e 50%, esse fator também pode ser explicado utilizando-se as análises de propriedades de pasta onde estes, apresentaram a menor viscosidade e a menor tendência a retrogradação, conseqüentemente perdendo assim menos água e diminuindo a firmeza do pão de queijo.

Em relação a coesividade não houve diferença significativa entre todas as amostras, segundo Zavareze et.al. (2010), esse parâmetro avalia a força simulada para romper as ligações internas do gel. A adesividade aumentou significativamente com a modificação por TTBU em todos os teores de umidade testados, não diferindo entre si, mas apresentaram valores superiores

em relação ao amido padrão. Em relação a gomosidade as amostras com modificações 44% e 50% de umidade apresentaram os menores valores.

Tabela 5 - Análise do Perfil de Textura (TPA) dos géis do amido de mandioca, azedo, amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.

Amidos ¹	Firmeza (g)	Coesividade	Adesividade	Gomosidade (g)
Mandioca	127,78 ± 19,63 ^b	0,72 ± 0,02 ^a	-4,17 ± 2,83 ^a	92,33 ± 12,37 ^b
Azedo	79,32 ± 1,28 ^d	0,63 ± 0,02 ^a	-16,81 ± 1,24 ^b	50,13 ± 0,83 ^d
Padrão	48,91 ± 4,97 ^c	0,69 ± 0,08 ^a	-18,40 ± 1,49 ^b	33,43 ± 3,24 ^c
30%	223,48 ± 14,93 ^a	0,69 ± 0,01 ^a	-44,75 ± 4,88 ^c	153,93 ± 7,14 ^a
38%	205,53 ± 8,09 ^a	0,72 ± 0,06 ^a	-48,11 ± 2,63 ^c	141,61 ± 0,41 ^a
44%	109,13 ± 3,27 ^{bc}	0,63 ± 0,01 ^a	-44,38 ± 2,63 ^c	68,97 ± 1,15 ^c
50%	87,31 ± 3,30 ^{cd}	0,63 ± 0,01 ^a	-49,33 ± 0,88 ^c	5,75 ± 2,24 ^{cd}

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey.

A análise de textura dos alimentos está relacionada com a aceitabilidade dos produtos na qual a firmeza está diretamente relacionada com a força aplicada durante a mastigação. O amido com a modificação de 38% de umidade possui a maior retrogradação, o que se comprovou através da análise de RVA dos amidos e, conseqüentemente possui a maior firmeza, isso se explica pois a amilose retrograda rapidamente, caracterizada pela formação de regiões cristalinas, ocorrendo a perda de elasticidade da massa de pão de queijo (DENARDIN, SILVA, 2009; REIS, 2015).

4.1.3 Poder de Inchamento e Solubilidade dos amidos

O amido quando é aquecido em excesso de água, acima da temperatura de transição vítrea, a estrutura cristalina é rompida devido ao rompimento das pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos devido ao inchamento e também ocorre parcial solubilização (MATSUGUMA, 2006). O poder de inchamento indica a habilidade do amido em hidratar em condições específicas de cozimento. Também o poder de inchamento e a solubilidade fornecem a interação entre as cadeias de amido dentro das zonas cristalinas e amorfas (GUEREIRO, 2002).

Os amidos apresentaram um aumento gradativo do inchamento do grânulo com o aumento da temperatura, sendo que o amido de mandioca apresentou um aumento mais elevado

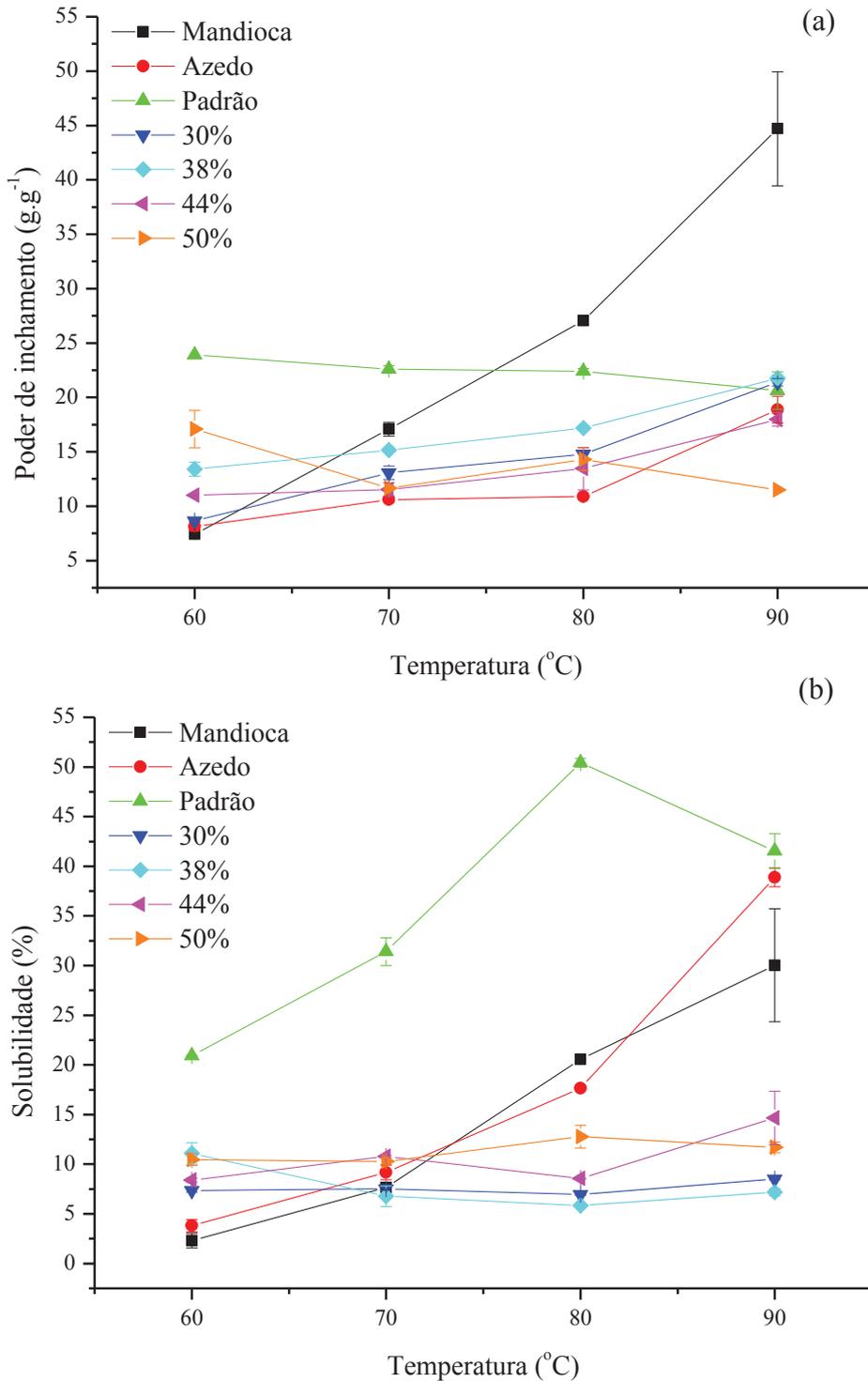
em relação aos outros (Figura 6). A diminuição do poder de inchamento dos amidos modificados por TTBU em relação ao amido de mandioca indica que durante a modificação do amido ocorre uma reorganização das moléculas e a água tem mais dificuldade de penetrar na molécula de amido (ZAVAREZE et. al.2010).

O amido modificado padrão apresentou um comportamento diferente dos demais no qual ocorreu um leve declínio, ou seja, praticamente não absorveu água para o grânulo, o que também comprova que esse amido teve suas moléculas reorganizadas na modificação, impedindo a entrada da água. Segundo Arns et al. (2015) o TTBU atribui ao amido o rearranjo das ligações químicas internas o que resulta na diminuição do poder de inchamento.

Na Figura 6b são apresentados os dados referentes a solubilidade, observando que as modificações por TTBU ocasionaram a diminuição da solubilidade, pois conforme aumentou a temperatura o amido de mandioca aumentou a solubilidade, e com os amidos modificados por TTBU, a solubilidade permaneceu constante independente da umidade. Esse fator ocorre justamente porque os amidos modificados por TTBU sofrem uma limitação na hidratação e conseqüentemente na sua solubilidade, devido, novamente, pela reorganização das suas moléculas. Zavareze et.al. (2010) também verificaram que a solubilidade diminui com o aumento da umidade utilizada nos amidos. Segundo estes autores a redução da solubilidade do amido por TTBU indica que houve um fortalecimento das ligações e um aumento nas interações entre as moléculas de amilose e amilopectina impedindo as mesmas de lixiviar-se.

Guanaratne e Hoover (2002) avaliaram o efeito do TTBU em amido de batata, e observaram uma redução no poder de inchamento do amido modificado quando comparado com o amido nativo. De acordo com estes autores, a reorganização molecular das cadeias de amilose e amilopectina são responsáveis pela baixa capacidade dos grânulos em absorver água e inchar. Na figura 6a e 6b estão apresentados o poder de inchamento e a solubilidade do amido de mandioca, polvilho azedo, amido padrão e amidos modificados por TTBU nas diferentes umidades.

Figura 6 - Poder de inchamento (a) e solubilidade (b) dos amidos de mandioca, padrão, polvilho azedo e modificados por TTBU em diferentes umidades



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

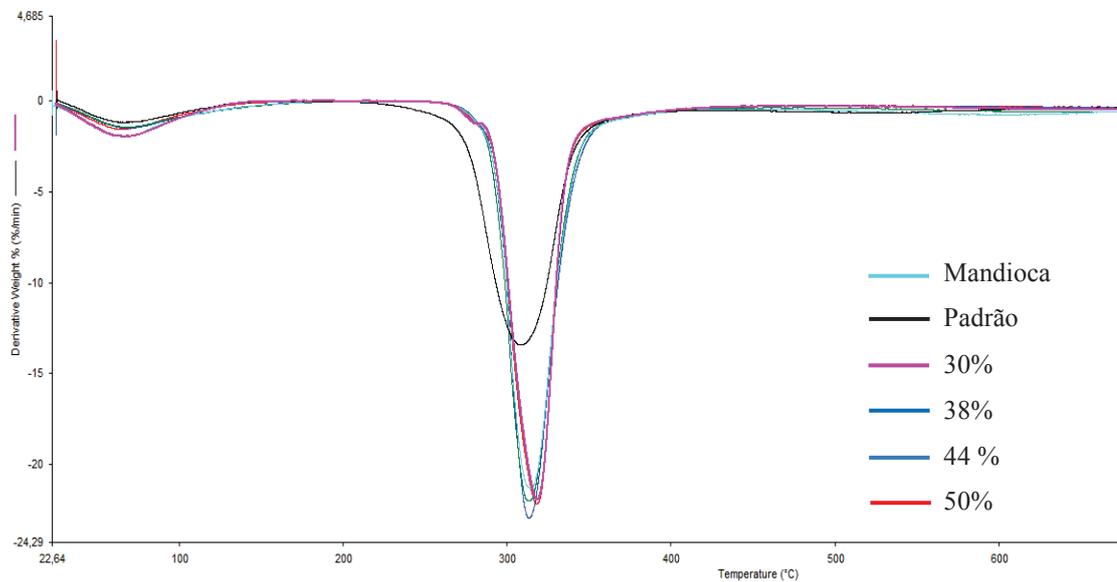
4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica observou-se que o amido padrão apresentou um comportamento diferenciado com temperatura de pico, altura do pico, área do pico e

temperatura inicial e final inferiores se comparado aos demais amidos (Figura 7). Esse fator ocorre devido a modificação química que alterou suas características termogravimétricas.

Os amidos modificados fisicamente por TTBU e o amido de mandioca apresentaram valores semelhantes entre si. Porém, o amido modificado por TTBU com 50% apresenta a perda de água superior aos outros, isso ocorre pelo fato de este amido apresentar o maior teor de umidade, 11,05 enquanto que nos demais a umidade foi de 10,05 (30%), 8,92 (38%), 10,52 (44%), respectivamente.

Figura 7 - Análise termogravimétrica do amido de mandioca, padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Tabela 6 - Análise Termogravimétrica (TGA) do amido de mandioca, padrão e amidos modificados por TTBU em diferentes umidades

Amido	Temp.do Pico (°C)	Altura do Pico (%/min)	Área do Pico (%)	Temp. Inicial (°C)	Temp. Final (°C)
Mandioca	318,46	21,76	64,97	292,72	335,92
Padrão	308,85	13,05	61,72	276,98	338,07
30%	317,94	21,94	66,00	292,18	335,97
38%	313,52	22,8	66,45	293,59	338,00
44%	312,87	21,87	65,48	291,98	337,81
50%	314,64	21,09	62,81	293,37	338,39

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Todos os amidos apresentam duas etapas de perda de massa, a primeira antes dos 100°C, o que caracteriza uma fase exotérmica referente à perda de umidade, a segunda etapa em torno de 300-350°C, também exotérmica, que se refere à decomposição térmica do amido. Estes resultados são condizentes em parte com Silva et al. (2012), em estudo que observou pela análise termogravimétrica do amido de mandioca, que ocorreram três eventos: na primeira etapa perda de massa e desidratação, seguido de duas etapas de decomposição. A perda de massa representa a perda de umidade das féculas, sendo representada por um pico exotérmico, enquanto que a decomposição térmica da amilose e da amilopectina é associada a dois estágios, no primeiro evento exotérmico o autor atribui a maior perda de massa na ordem de 72,23- 75,08%, relacionando esta perda à degradação do amido e o segundo pico exotérmico é atribuído à oxidação do material orgânico parcialmente decomposto.

Observou-se que os amidos modificados com 38% e 44% de umidade apresentaram um deslocamento do pico de degradação, iniciando a fusão antes dos demais. As curvas de degradação (TGA) realizadas por Guinesi et al. (2006) demonstram a segunda perda de massa para o amido de mandioca entre 308-374°C e equivalente a 66,8%. Lawal et al. (2005) atribuiu a desintegração dos grânulos de amido a altas temperaturas com a quebra de algumas ligações da amilopectina.

As modificações por TTBU ocasionaram uma diminuição na área do pico, esse fator pode estar relacionado com a menor perda de massa que ocorreu nesses amidos. Dariva et.al. (2017), também constataram que as modificações dos amidos causam redução na quantidade de água dos mesmos.

4.1.5 Propriedades Térmicas

A análise das propriedades térmicas dos amidos padrão, polvilho azedo, amido de mandioca e dos amidos modificados por TTBU com diferentes umidades está apresentada na Tabela 7. O amido padrão apresentou valores maiores em relação aos demais, em quase todas as propriedades térmicas. No entanto, a entalpia foi inferior nos amidos modificados por TTBU com 30% e 38% de umidade, o que significa que utilizou menos energia durante esse processo. Isso sugere que esse amido sofreu um processo de pré-gelatinização durante a modificação física a qual foi submetido. Observou-se um aumento nas temperaturas de gelatinização dos amidos após a modificação utilizando 30 e 38% de umidade. Além disso, ocorreu uma diminuição gradativa na entalpia de gelatinização.

Tabela 7 - Propriedades térmicas do amido de mandioca, padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.

Amido	T _o (°C)	T _p (°C)	T _e (°C)	Entalpia (J/g)
Mandioca	61,61	70,23	78,31	8,20
Padrão	86,29	87,50	89,07	0,46
30%	72,63	78,44	82,51	1,08
38%	76,07	77,74	80,46	0,62
44%	-	-	-	-
50%	-	-	-	-

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

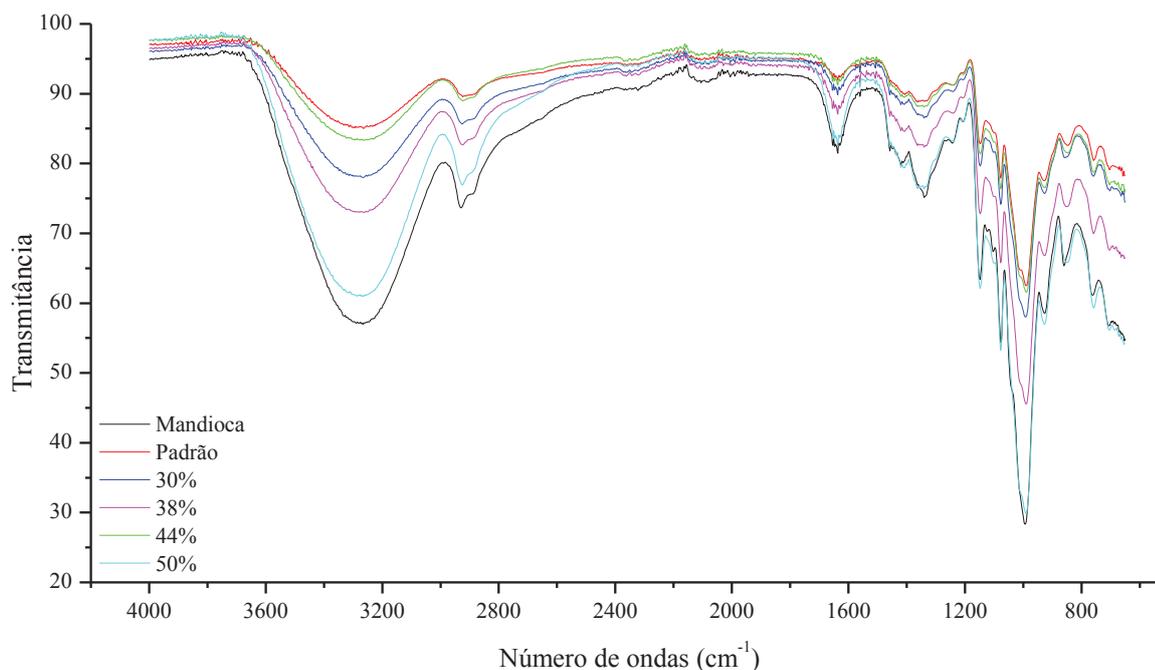
Nas modificações com 44% e 50% de umidade, durante o processo de modificação física já ocorreu a gelatinização, esse fator se explica pelo alto teor de umidade utilizado. Foi possível observar esse fator porque a calorimetria exploratória diferencial (DSC) segundo Franco et, al (2010), mede eventos endotérmicos e exotérmicos, ou seja, quando ocorre uma liberação de calor ou uma retenção de calor, como avaliou-se amidos sabe-se que estes absorvem o calor que é fornecido durante o processo de gelatinização.

Franco et, al (2010), ao avaliar os efeitos do ácido láctico e radiação UV sobre as características físico-químicas e estruturais de amidos de mandioca e milho, não observou diferenças significativas nas propriedades térmicas, determinadas em DSC, entre os amidos nativos e modificados.

4.1.6 Espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O amido padrão e os amidos modificados nas diferentes umidades foram caracterizados através da análise de seus principais grupamentos funcionais, por espectroscopia de infravermelho (FTIR), conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Espectros de FTIR do amido de mandioca, padrão e modificados por TTBU com diferentes umidades.



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

A análise das amostras de amido de mandioca, amido padrão e amido modificado por TTBU nas umidades de 30%, 38%, 44% e 50%, apresentaram região de estiramento axial, $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, sendo que bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo --OH , --NH e CH . Esta banda é bem mais forte no amido de mandioca e no amido modificado com 50% de umidade. O amido modificado com 44% de umidade apresenta uma banda menor nesta frequência ficando semelhante ao amido padrão. Bandas intensas em torno de 2900 cm^{-1} aparecem em todos os espectros de compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento C--H . (LEE; LIONG; JEMAIN, 2017).

Apesar de pequenas diferenças entre os amidos, estas revelam apenas alteração na intensidade das bandas, indicando que a modificação realizada no amido não alterou sua estrutura química. Além disso, o amido padrão, não apresentou novas bandas, obtendo um perfil semelhante aos demais amidos, indicando que a modificação química não foi muito intensa.

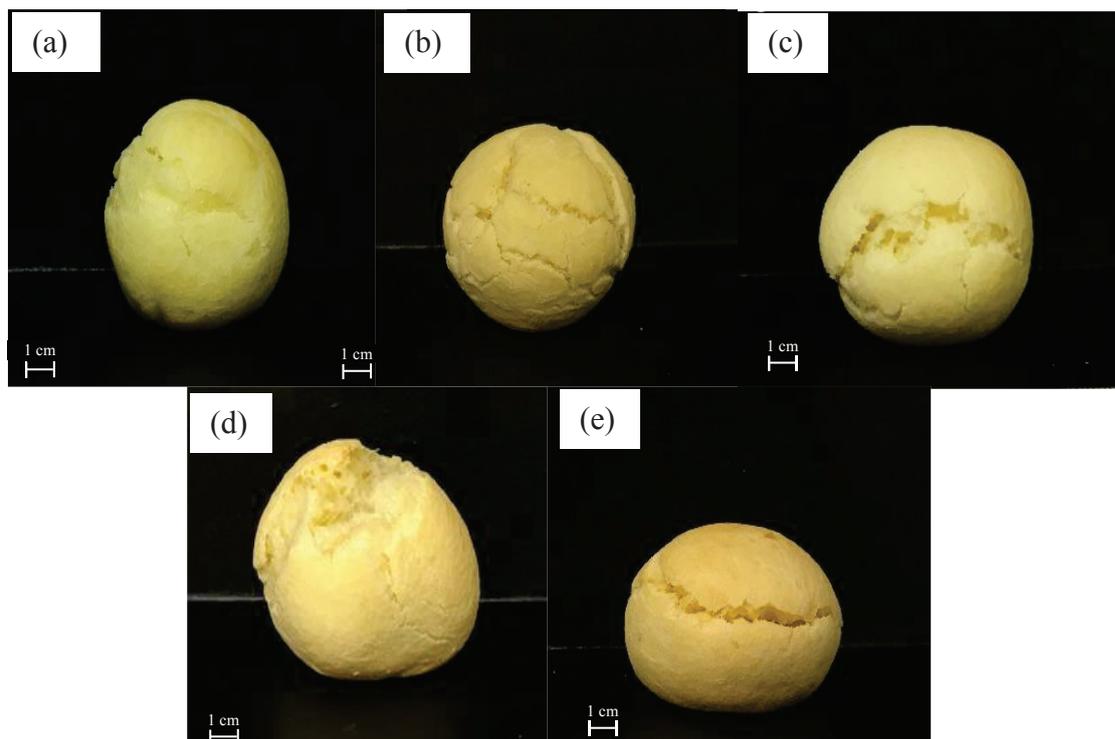
Silva (2006), avaliou as características de amidos modificados por diferentes métodos disponíveis no mercado brasileiro. Os autores observaram que os amidos nativos e modificados apresentaram a mesma estrutura química, apenas o amido modificado por oxidação apresentou uma banda em torno de 1730 cm^{-1} , que foi atribuído a presença de reagentes ou de compostos de degradação, resultantes do tratamento químico sofrida por este amido.

4.1.7 Avaliação macroscópica dos pães de queijo

O pão de queijo com amido TTBU 44% de umidade apresentou um índice de expansão superior aos demais, inclusive se comparado ao elaborado com amido padrão. Este fator é explicado devido a menor viscosidade verificada, que provoca uma redução na força exercida pela massa durante o processo de crescimento.

Na comparação dos pães de queijo elaborados com todos os amidos modificados por TTBU nas diferentes umidades com o amido padrão, observou-se que o pão de queijo elaborado como amido modificado com 44% de umidade obteve uma quantidade maior de características semelhantes ao amido padrão (Figura 9). Isso pode ter ocorrido devido a semelhança em suas propriedades como por exemplo a viscosidade a frio observada nas propriedades de pasta (Figura 5). Também apresentou menor tendência a retrogradação (Tabela 4) o que influenciou na diminuição da firmeza do produto final, apresentando assim um pão de queijo de melhor qualidade, por um tempo maior.

Figura 9 - Pães de queijo elaborados com amido padrão (a), e modificados por TTBU nas umidades de 30% (b), 38% (c), 44% (d) e 50% (e).



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

4.1.8 Índice de Expansão

Na Tabela 8 são apresentados o índice de expansão dos pães de queijo elaborados com amido modificado fisicamente por TTBU em diferentes umidades e com o amido padrão. Como verificado na Figura 9, o pão de queijo elaborado com amido modificado com 44% de umidade apresentou valor superior ($p < 0,05$) as demais formulações, inclusive em relação ao pão de queijo preparado com o amido padrão, isso significa que essa modificação proporcionou a massa do pão de queijo um crescimento maior, resultando em um produto final de melhor qualidade.

Tabela 8 - Índice de expansão dos pães de queijo elaborados com amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades

Amido	Índice de Expansão
Padrão	31,60 ± 5,43 ^{ab}
30 %	29,64 ± 10,63 ^{ab}
38 %	20,72 ± 2,14 ^b
44 %	43,70 ± 7,48 ^a
50 %	25,66 ± 1,19 ^{ab}

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey.

Segundo Santos (2006), o índice de expansão é um dos fatores mais importantes para a qualidade do pão de queijo, pois a expansão faz com que o miolo fique muito mais aerado, leve, e, esponjoso. O índice de expansão do amido de mandioca, tanto do nativo ou modificado, é fator determinante para o seu uso na produção de pães de queijo, porque o mesmo não leva fermento na formulação, sendo o amido o responsável pelo aumento de volume do produto durante o forneamento. Sendo assim este índice é fundamental na qualidade do produto final, já que a pouca expansão no forno deixa a massa pesada e com textura de difícil mastigação.

Bertolini et al. (2001) atribuíram a expansão à pressão exercida pelo vapor de água, e a baixa viscosidade da massa, que reduz a força necessária para expandir as bolhas de massa. Os autores salientam que a expansão ou aeração da massa de amido de mandioca se inicia logo após a temperatura de gelatinização, enquanto que a perda de peso dessas massas se eleva acentuadamente devido à perda de água por evaporação. Isso pode estar relacionado com a redução da viscosidade do amido modificado 44% de umidade, indicando a menor resistência ao crescimento da massa do pão de queijo.

Fan, Mitchel e Blanshard (1999) propuseram um modelo de expansão da massa quando colocada no forno, onde verificaram estágios do crescimento das bolhas no fluido viscoso à medida que ocorre aumento da viscosidade. Isso ocorre devido a desidratação da massa, a correspondente pressão interna da bolha aumenta drasticamente e isso dá origem a maiores tensões de tração na superfície celular, o que resulta na ruptura das células ao final do crescimento no forno.

Neste mesmo estudo comprovou-se que os amidos acetilados pré-gelatinizados têm pouca capacidade de expansão, porém grande capacidade de absorver água, formando assim géis mais viscosos e compactos. Já os amidos nativos de mandioca têm maior poder de expansão, porém pouca capacidade de retenção de água em temperatura ambiente.

Industrialmente, quando usado somente amido nativo de mandioca o produto tende a ter pouco crescimento devido à pouca água disponível, devido à baixa absorção, para ser transformada em vapor e inflar as bolsas formadas pelo gel.

Entretanto, ao adicionarmos amidos acetilados pré-gelatinizados, que apresentam grande capacidade de retenção de água, durante o forneamento o gel será inflado devido à grande quantidade de vapor de água, com conseqüente crescimento do produto. Assim, é possível que o amido padrão usado nesse estudo para a produção de pães de queijo seja do tipo acetilado pré-gelatinizado. Além disso, é possível verificar que uma modificação por TTBU com alta umidade (próximo a 44%) pode substituir o amido quimicamente modificado de maneira eficiente porque influencia na viscosidade da massa e conseqüentemente na expansão do pão de queijo.

4.1.9 Atividade de Água

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados de atividade de água (a_w) dos pães de queijo preparados com amidos padrão e modificados por TTBU com as umidades de 30%, 38%, 44% e 50%.

Tabela 9 - Atividade de água (a_w) dos pães de queijo elaborados com amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades

Amido	a_w
Padrão	$0,884 \pm 0,003^a$
30 %	$0,875 \pm 0,007^a$
38 %	$0,905 \pm 0,004^a$
44 %	$0,882 \pm 0,007^a$
50 %	$0,889 \pm 0,002^a$

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey.

Os pães de queijo elaborados com amido padrão e com as diferentes modificações apresentaram valores de atividade de água estatisticamente iguais. Sendo que a atividade de água (A_w) é descrita como a relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o alimento e a pressão de vapor de água pura, isso a uma mesma temperatura, esta relação expressa o teor de água livre no alimento. Essa análise nos permite avaliar a disponibilidade de água livre que está à disposição para diversas reações, sendo este um dos mais importantes parâmetros na conservação dos alimentos.

Segundo Silliker, et al, 1998, muitos microrganismos tem o desenvolvimento rápido quando a atividade de água apresenta níveis no intervalo de 0,995 à 0,980, abaixo de 0,980 a taxa de crescimento e a população estacionária decrescem, estes valores de (A_w) permitem o crescimento de bactérias patogênicas e microrganismos deteriorantes, com exceção de halofílicos e xerofílicos extremos (SILLIKER et al., 1980). Sendo que todos os pães de queijo apresentam atividade de água inferior a esses padrões, isso caracteriza um produto com maior tempo de conservação.

4.1.10 Análise do perfil de textura (TPA)

A firmeza e a mastigabilidade dos pães de queijo elaborados com as modificações apresentou um aumento gradual com o tempo de armazenamento. O pão de queijo elaborado com a modificação de 44% de umidade manteve a firmeza inalterada até as 4 horas de armazenamento, semelhante ao pão de queijo elaborado com o amido padrão. Isso pode indicar a menor tendência a retrogradação dos pães de queijo, comprovada na análise de propriedade de pasta (Tabela 10), mantendo assim a qualidade durante o armazenamento. A manutenção da maciez é um fator importante pois o pão de queijo é um produto de consumo rápido e normalmente isso ocorre nas primeiras horas após sua elaboração, normalmente, não ultrapassando 24 horas do seu preparo.

Tabela 10 - Qualidade tecnológica dos pães de queijo elaborados com o amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades

Amidos	Tempo de armazenamento (h)			
	0	2	4	24
Firmeza (g)				
Padrão	1595,99 ± 1,37 ^{dB}	1182,25 107,79 ^{dC}	1196,23± 1,22 ^{eC}	3124,08 ± 54,67 ^{cA}
30%	2184,75 ± 152,59 ^{cdB}	2438,92± 30,65 ^{cB}	3353,95±466,13 ^{cB}	6720,09± 01,85 ^{bA}
38%	2893,10 ± 97,08 ^{bD}	3772,58 ± 78,88 ^{bC}	4723,44±90,83 ^{bB}	10745,68± 25,67 ^{aA}
44%	2256,08 ± 141,24 ^{cB}	2166,84 ± 71,05 ^{cB}	2119,46±248,36 ^{dB}	5956,15 ± 39,55 ^{bA}
50%	4279,36 ± 463,15 ^{aD}	7602,82±267,18 ^{aC}	9341,15± 51,36 ^{aB}	11925,57± 99,99 ^{aA}
Fracturabilidade (g)				
Padrão	984,11 ± 331,93 ^b	nd	nd	nd
30%	1298,62 ± 316,16 ^b	nd	nd	nd
38%	1532,13 ± 108,25 ^{ab}	nd	nd	nd
44%	2156,42 ± 46,12 ^a	nd	nd	nd
50%	1692,08 ± 438,46 ^{ab}	nd	nd	nd
Coesividade				
Padrão	0,41 ± 0,02 ^{bB}	0,66 ± 0,02 ^{aA}	0,69 ± 0,01 ^{aA}	0,66 ± 0,02 ^{aA}
30%	0,46 ± 0,02 ^{aB}	0,61 ± 0,02 ^{abA}	0,66 ± 0,02 ^{aA}	0,63 ± 0,03 ^{abA}
38%	0,49 ± 0,01 ^{aD}	0,60 ± 0,02 ^{abB}	0,66 ± 0,01 ^{aA}	0,55 ± 0,03 ^{cC}
44%	0,35 ± 0,00 ^{cB}	0,55 ± 0,06 ^{bA}	0,64 ± 0,04 ^{abA}	0,64 ± 0,01 ^{aA}
50%	0,48 ± 0,01 ^{aC}	0,56 ± 0,01 ^{bB}	0,60 ± 0,01 ^{bA}	0,58 ± 0,02 ^{bcAB}
Mastigabilidade				
Padrão	519,74 ± 30,62 ^{dC}	681,07 ± 48,57 ^{dB}	724,35 ± 69,66 ^{dB}	1902,03 ± 81,32 ^{aA}
30%	805,41 ± 52,21 ^{cC}	1247,74± 19,39 ^{cBC}	1909,80±217,49 ^{cB}	3813,37± 12,33 ^{bA}
38%	1229,19 ± 24,94 ^{bD}	1952,93 ± 45,13 ^{bC}	2740,49± 97,15 ^{bB}	5388,61± 464,71 ^{aA}
44%	595,62 ± 37,10 ^{cdA}	1002,61 ± 133,46 ^{cdB}	1157,00± 31,80 ^{dB}	3400,61±145,85 ^{bA}
50%	1723,27 ± 179,87 ^{aD}	3681,87 ± 215,77 ^{aC}	4975,14±197,62 ^{aB}	6092,71± 186,63 ^{aA}

¹Letras distintas, minúsculas na coluna e maiúsculas na coluna, para cada parâmetro, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey. Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

4.1.11 Conclusão do Experimento 1

As modificações dos amidos por TTBU com diferentes umidades alteraram as propriedades de pasta, propiciando viscosidade a frio e menor retrogradação nas umidades acima de 38%. Os amidos modificados com 44% e 50% de umidade apresentaram propriedades físico-químicas mais semelhantes ao amido padrão, como menor viscosidade e menor tendência a retrogradação. Os pães de queijo elaborado com os amidos modificados com 44% obtiveram um aumento nos índices de expansão devido a diminuição da sua viscosidade. As modificações de 44% e 50% apresentaram valores de firmeza menores do que as outras modificações, sendo mais próximas do amido padrão.

Em relação a firmeza e mastigabilidade os pães de queijo elaborados com as modificações com outros teores de umidade, apresentaram um aumento gradual de firmeza com o tempo de armazenamento, mas o pão de queijo elaborado com a modificação de 44% de umidade manteve a firmeza até as 4 horas de armazenamento, comportamento semelhante ao pão de queijo elaborado com o amido padrão.

Os resultados obtidos para o amido modificado por TTBU com 44% de umidade, comprovam que o mesmo pode ser usado como substituição ao amido modificado quimicamente por ter apresentado várias características tecnológicas semelhantes ou superiores ao amido modificado quimicamente, apresentando-se como uma boa opção para elaboração de pão de queijo. Desta forma, o amido modificado por TTBU com umidade de 44% foi selecionado para compor o delineamento do experimento 2.

4.2 EFEITOS DO EXTRATO DE ERVA MATE NAS PROPRIEDADES DO AMIDO DE MANDIOCA E CARACTERÍSTICAS DOS PÃES DE QUEIJO.

4.2.1 Composição Química do extrato de erva-mate

Obter informações sobre a composição dos alimentos é muito importante para os cientistas e profissionais que atuam na área da saúde pública (ELMADAFÁ; MEYER, 2010), pois ter conhecimentos precisos sobre a composição química é fundamental para qualquer pesquisa nutricional e para a avaliação e planejamento de dietas específicas (ORESKOVIC; KLJUSURIC; SATALIC (2015).

A composição química da erva mate está apresentada na Tabela 11. A erva mate apresentou em relação a sua composição de lipídeos um percentual de 8,63%. Em estudo realizado por Braghini et, al. (2014), foram encontrados valores para as amostras analisadas ao natural (antes da infusão) os teores de lipídios totais variaram de 5,28 % a 9,16 %, enquanto que para as amostras avaliadas após a simulação da bebida os valores variaram de 4,77 %, até 8,03 %. Em estudos realizados por Esmelindro, Toniazzo e Waczuk (2002), Santos (2004), Barboza (2013) e Efling et al. (2009) os percentuais observados foram respectivamente 6,76 % (folhas de erva-mate analisadas em base seca), 4,33 % (erva-mate de chimarrão), 3,21 % (Erva-mate Cancheada Nova) e 10,91 % (folhas de erva-mate avaliadas em base seca).

Tabela 11 - Composição química das folhas de erva mate

Erva-mate	Composição (%)
Lipídeos	8,63 ± 0,54
Cinzas	5,37 ± 0,05
Proteínas	12,95 ± 0,24
Umidade	7,28± 0,03

Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

As amostras de erva mate apresentaram valores de cinzas de 5,37%, em estudos relacionados foram encontrados valores semelhantes em Vargas (2019), o valor foi de 5,7%, semelhante ao do presente estudo, contudo nem sempre o teor de cinzas representa toda a substância inorgânica presente na amostra, porque alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento (HENRIQUE, 2018).

O teor de proteínas encontrado na erva-mate foi de 12,95%. O teor de proteínas encontrado nas amostras de erva-mate estudadas por Santos (2004) foi de 9,25 %. Efig et al. (2009) encontraram valores de 2,08 % em folhas de erva-mate secas. Os teores de proteínas observados nesse estudo são superiores aos valores obtidos pelos autores supracitados e também aos valores encontrados por Barboza (2006) em erva-mate Cancheada Nova (11,58 %). Sendo que em Vargas (2019), também foram constatados valores de proteínas semelhantes, 13,87%.

Os teores de umidade (3,65 a 5,89 %) para erva-mate natural tem seus limites estabelecidos pela legislação (ANVISA, 2002). Ao estudar erva-mate (antes da infusão) de quatro diferentes estados brasileiros Beltrame, Brito e Cottica (2009) encontraram valores de umidade que variaram de 5,85 a 6,59 %. Verificou-se valores superiores a esses, mas isso também pode ser explicado pelo fato de estar em avaliação a erva mate que apenas sofreu um processo de branqueamento e secagem, enquanto a erva mate industrial sofre um processo de sapeco, secagem e cancheamento. Durante o sapeco ocorre um contato rápido das folhas direto com o fogo, por meio de um cilindro metálico, o qual tem o objetivo de retirar a umidade da erva mate.

4.2.2 Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante

Na Tabela 12 estão os valores de compostos fenólicos e a atividade antioxidante encontrados no extrato de erva mate através dos métodos ABTS, FRAP e DPPH. Os resultados confirmam o potencial bioativo e funcional do extrato de erva mate. Os antioxidantes naturais são amplamente conhecidos por retardar o dano oxidativo causado pela produção de espécies reativas de oxigênio e de nitrogênio. A oxidação desses constituintes celulares e de outros componentes levam a modificações estruturais e por consequência causam a perda de atividade biológica, levando ao surgimento de várias doenças como as cardiopatias, o câncer e o diabetes (BRACESCO et al.2011) Segundo, Cardozo Junior; Morand (2016), a erva mate devido a sua composição fitoquímica, quando adicionada a produtos pode representar uma fonte alimentar muito interessante para promover a saúde humana (RIACHI; DE MARIA 2017). A erva mate apresenta altas concentrações de ácidos clorogênicos, flavonoides e de compostos fenólicos. Os ácidos fenólicos são algumas das substâncias que constituem o grupo dos compostos fenólicos, apresentam um anel benzênico, um grupamento carboxílico, um ou mais grupamentos de hidroxila ou metoxila na sua molécula, conferindo assim propriedades antioxidantes (FERGUSON; HARRIS, 1991).

Tabela 12 – Compostos fenólicos e atividade antioxidante do extrato de erva mate

Método	Resultados
Compostos Fenólicos (mg equivalente a ácido gálico/g)	1.404,05±2,29
ABTS (mmol equivalente a trolox/g)	22,87± 0,10
FRAP (mmol equivalente a trolox/g)	56,50 ± 0,01
DPPH (mmol equivalente a DPPH/g)	48,80 ± 0,70

Fonte: elaborada pelo autor (2020)

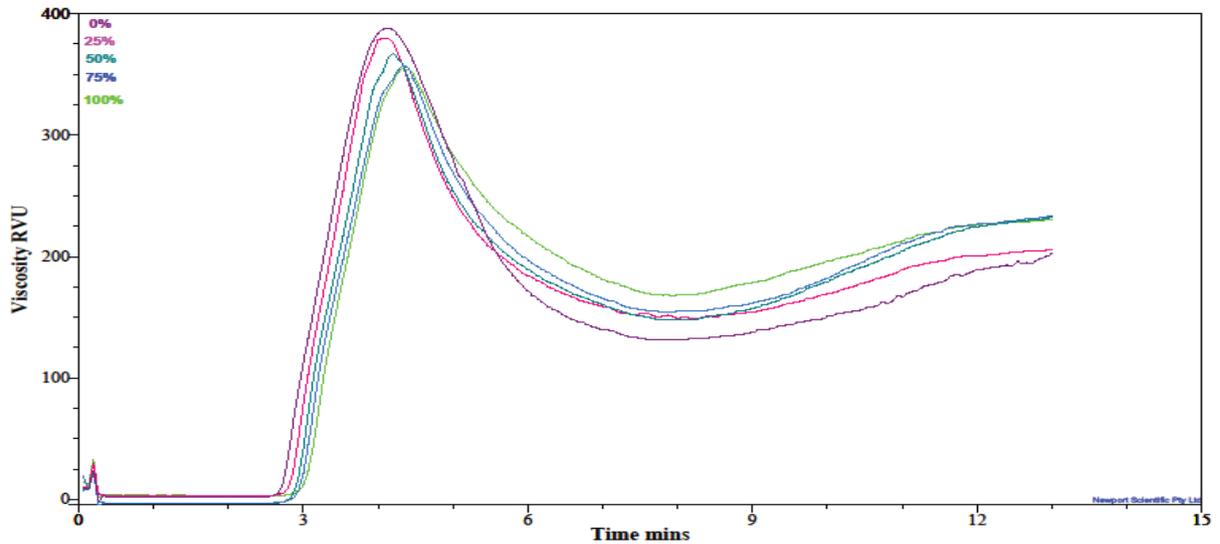
Os flavonoides são os compostos de maior diversificação no reino vegetal, neste grupo são encontrados os antocianidinos, flavonas, flavonoides e em menor quantidade os auomas, chalconas e isoflavonas (SOARES, 2002). A erva mate possui todos esses componentes que fornecem a ela o potencial bioativo. Vários fatores podem influenciar na capacidade antioxidante e teor de fenólicos totais dos materiais e nos extratos. Onde podem ser citados o tipo de solo usado no cultivo, a concentração e o tipo químico do radical livre da matriz, a metodologia *in vitro* utilizada para quantificação dos compostos, a diluição da amostra, o pH, a solubilidade, ou seja, a taxa de difusão do soluto no solvente, o tipo e concentração do solvente, os parâmetros de extração como tempo, temperatura, entre outros (BASSANI et al., 2014; PRUDÊNCIO et al., 2012; VENDITTI et al., 2010; ZIELINSKI et al, 2014).

Pode-se afirmar que quando esses extratos de plantas ricos nesses compostos são adicionados em matrizes alimentícias podem influenciar suas propriedades e mudar suas características, e que além disso tem que tomar cuidado para que o processamento não oxide e conseqüentemente, resulte na perda desses compostos. E por isso é importante estudar o efeito de sua adição nos produtos alimentares.

4.2.3 Propriedades de pasta do amido de mandioca com adição de extrato de erva mate

As propriedades de pasta do amido de mandioca adicionado com extrato de erva mate nas concentrações de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% estão apresentados na Figura 10. Os valores das propriedades de pasta do amido adicionados de extrato de erva mate podem ser verificados na Tabela 13. Pode-se observar que ocorreu aumento da temperatura de pasta ($p < 0,05$) somente com a utilização de 100% do extrato de erva mate. Uma diminuição gradativa com o aumento da concentração de extrato de erva mate foi observada no pico de viscosidade, o mesmo fato é observado na quebra do amido.

Figura 10 - Propriedades de pasta do amido de mandioca adicionado de extrato de erva mate em diferentes concentrações.



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Além disso, a viscosidade final aumentou com a adição de extrato e a tendência a retrogradação diminuiu com a adição de 100% de extrato de erva mate ao amido. Os resultados podem ser explicados pela interação que ocorre entre o amido e o extrato de erva mate, como afirma Zhu et. al. (2015), que analisou as interações de amidos com compostos fenólicos e extratos vegetais e comprovou que provocam efeitos nas propriedades físicas e nutricionais, como a diminuição da viscosidade devido a competição pela água com o amido. Em estudo de Zhu et al., (2008) no qual avaliou os efeitos dos extratos de fitoquímicos nas propriedades térmicas, físico-químicas e de textura do amido do trigo também observou que as propriedades são expressivamente afetadas. Nesta pesquisa foi utilizado extratos de romã, chá verde, espinheiro chinês, e galhas chinesas, que são ricos em polifenóis. Os extratos alteraram a propriedade de pasta do amido, reduzindo a viscosidade final e diminuíram a firmeza do gel.

Tabela 13 - Propriedades de pasta do amido de mandioca adicionados de extrato de erva mate.

Amostra	Temperatura de pasta (°C)	Pico de viscosidade (RVU)	Quebra (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Tendência a retrogradação (RVU)
100%	72,28±0,45 ^a	355,75±2,12 ^{ab}	190,71±5,71 ^d	230,37±0,53 ^a	65,17±4,36 ^{ac}
75%	71,40±0,56 ^{ab}	346,75±14,60 ^{ab}	196,09±9,07 ^{bcd}	228,79±6,18 ^a	78,13±0,64 ^{ab}
50%	71,10±0,07 ^{ab}	376,67±12,72 ^{ab}	222,96±5,01 ^{abc}	236,29±5,12 ^a	82,84±2,95 ^a
25%	70,68±0,67 ^{ab}	381,83±3,30 ^a	231,38±0,64 ^{ab}	205,29±0,17 ^b	54,83±2,83 ^c
0%	70,03±0,45 ^b	382,62±7,95 ^a	250,50±9,08 ^a	201,29±2,41 ^b	69,17±3,54 ^{abc}

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey.

Os compostos fenólicos, segundo Zhu et al. (2008), podem alterar as propriedades dos amidos, por possuírem vários grupos hidroxilos e carboxilas, estes competem pela água com o amido através da ligação de hidrogênio. Por exemplo, a gelatinização e a retrogradação do amido têm sido afetadas pela presença de flavonóides do chá verde e/ou quercetina, a gelatinização sendo facilitada pela presença de quercetina e flavonoides do chá verde, com pico de viscosidade da gelatinização de amido sendo negativamente correlacionada com a quantidade de flavonoides incorporadas ao amido.

Bordenova (2018) relata em estudo sobre os efeitos de extratos fenólicos no sorgo, observou vários efeitos nas propriedades entre elas constatou que a retrogradação do amido pode ser retardada ou inibida pelos flavonoides do chá verde. Afirma que esse fator ocorre porque os flavonoides atuaram como plastificantes em amido como outras pequenas moléculas ricas em hidroxilo eles agem como plastificantes típicos, estabelecendo ligações de hidrogênio com cadeias de amilose, assim, impedindo que as hélices duplas da amilose embalem em estruturas ordenadas e cristalinas, retardando assim a taxa de retrogradação.

A compreensão do mecanismo das interações torna-se difícil, especialmente os fenólicos insolúveis. Isso se deve à grande diversidade dos compostos fenólicos e sua solubilidade em água, propriedades físicas, tamanho das partículas, ponto de fusão e comportamentos físico-químicos da fonte do amido e condições experimentais usadas nestas interações (GUZAR et al, 2012; ZHU et al., 20015).

Pois tanto superfície externa de hélices de amilose como os compostos fenólicos têm abundantes grupos hidroxila, dessa forma a ligação de hidrogênio pode ser responsável por compostos fenólicos em sistemas alimentares envolvem ligações de hidrogênio, interações

hidrofóbicas, eletrostáticas e iônicas (BORDENAVE et al., 2014; CHAI et al., 2013; GUZAR et al, 2011).

4.2.4 Perfil de textura do amido adicionado com extrato de erva mate

O aumento da concentração do extrato de erva-mate ocasionou aumento na firmeza dos géis a partir da adição de 50% de extrato, assim como para gomosidade (Tabela 14). Esse fator também se explica, como mencionado anteriormente, em função da interação que acontece entre o amido e os fenólicos do extrato de erva mate, alterando suas propriedades, como a viscosidade final e a retrogradação e, conseqüentemente, altera a firmeza dos géis. Em relação a adesividade a adição do extrato de erva mate não provocou diferenças significativas entre as amostras. Podemos observar também que a adição do extrato ao amido aumentou a gomosidade acima de 50% de adição do mesmo.

Tabela 14 – Perfil de textura dos amidos adicionados com extrato de erva mate.

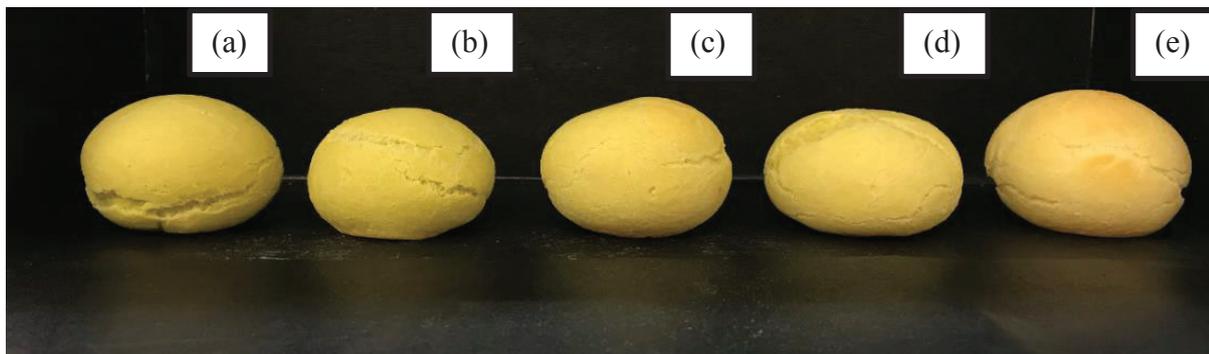
Extrato de erva-mate	Firmeza (g)	Coesividade	Adesividade	Gomosidade (g)
100%	217,93± 8,09 ^a	0,76± 0,01 ^a	-4,19± 1,52 ^a	166,78±7,93 ^a
75%	239,67± 28,71 ^a	0,73± 0,02 ^a	-6,16± 1,47 ^a	176,16± 15,47 ^a
50%	227,38± 7,41 ^a	0,70± 0,04 ^a	-5,32± 2,83 ^a	160,49± 13,78 ^a
25%	150,72± 14,79 ^b	0,68± 0,02 ^a	-5,75± 0,36 ^a	103,45± 6,11 ^b
0%	148,32± 9,88 ^b	0,75± 0,02 ^a	-2,55± 0,82 ^a	105,18± 4,77 ^b

¹Letras distintas, minúsculas para cada parâmetro, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey.

4.2.5 Avaliação macroscópica dos pães de queijo com erva-mate

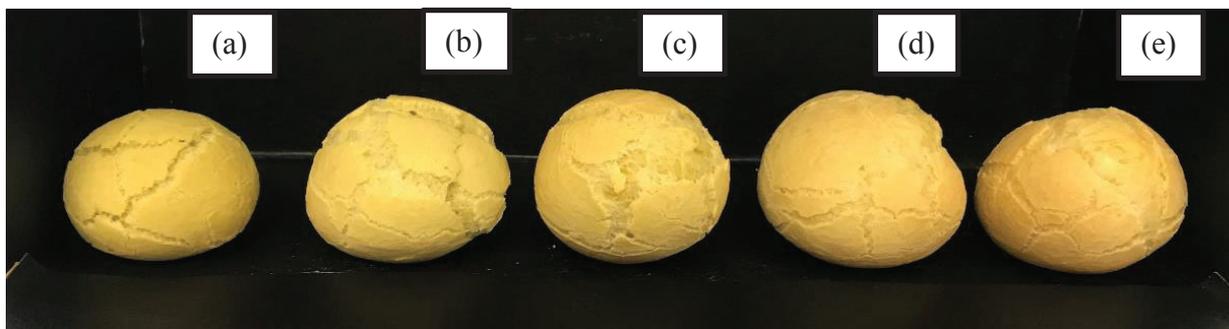
A adição de extrato de erva mate no pão de queijo elaborado com amido padrão e no pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU, apresentaram um crescimento menor no pão que foi adicionado 100% de extrato em substituição a água. Observamos também que os pães com 25% e 50% apresentaram uma leve cor esverdeada ficando com aspecto semelhante ao pão de queijo sem extrato de erva mate, enquanto que no pão com 100% de extrato elaborados pelos dois amidos a cor esverdeada apresentou uma maior intensidade diferenciando o mesmo do pão elaborado sem adição de extrato.

Figura 11 - Pães de queijo elaborados com amido modificado padrão e com 100% (a), 75% (b), 50% (c), 25% (d) e 0% (e) de extrato de erva mate.



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

Figura 12 - Pães de queijo elaborados com amido modificado TTBU e com 100% (a), 75% (b), 50% (c), 25% (d) e 0% (e) de extrato de erva mate.



Fonte: elaborado pelo Autor (2020)

4.2.6 Índice de Expansão

O pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU apresentou um índice de expansão maior do que os elaborados com amido padrão, em todas as concentrações de extrato. A adição do extrato de erva-mate nos pães de queijo elaborados com amido modificado por TTBU com 44% de umidade influenciou significativamente no índice de expansão.

Esse fator pode ser explicado pela interação que ocorre entre os amidos e os compostos fenólicos, segundo Zhu et al (2015), extratos vegetais ricos em compostos fenólicos, quando adicionados a amidos, alteram as propriedades reológicas. Essas alterações acarretam em alterações na gelatinização e na tendência a retrogradação. Ao contrário, quando o extrato foi adicionado nos pães elaborados com amido padrão, o índice de expansão diminuiu consideravelmente.

Tabela 15 - Índice de expansão dos pães de queijo com adição de extrato de erva mate

Concentração de extrato (%)	Padrão	TTBU 44%
100	44,54± 3,79 ^{a*}	47,25±1,49 ^a
75	28,06± 5,79 ^{b*}	51,21±1,49 ^a
50	23,48± 1,43 ^{b*}	51,01 ±1,85 ^a
25	28,49± 5,30 ^{b*}	53,59 ±4,97 ^a
0	30,56± 3,26 ^{b*}	53,50 ±1,17 ^a

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student (*) diferem estatisticamente, (ns) não diferem estatisticamente.

Bertolini et al. (2001) atribuíram a expansão à pressão exercida pelo vapor de água, e quando ocorre uma baixa viscosidade a força exercida é reduzida o que facilita o crescimento da massa. Também esse mesmo autor salienta que a expansão ou aeração da massa de amido de mandioca se inicia logo após a temperatura de gelatinização, enquanto que a perda de peso dessas massas se eleva acentuadamente devido à perda de água por evaporação. Ainda afirma que quanto menor a higroscopicidade do amido menor a ligação dele com a água e, por conseguinte menor a viscosidade do gel formado, o que resultaria em maior expansão do produto durante o forneamento. Desta forma, a capacidade de retenção de água é inversamente proporcional a expansão.

Nesse estudo, a diminuição da viscosidade do amido de mandioca devido a adição do extrato de erva mate está relacionada a interação dos fenólicos com o amido aumentou a expansão dos pães de queijo justamente por ter provocado menor resistência à expansão ter devido a diminuição da viscosidade uma vez que a quantidade de água na formulação foi a mesma para todos os amidos estudados.

Deriva (2017), afirma que se a massa do pão de queijo for extremamente viscosa isso prejudicará sua expansão e o produto ficará pesado e seu miolo com aspecto de cru, prejudicando a qualidade final do mesmo. Esse estudo também afirma que o melhor pão de queijo é o que apresenta o maior índice de expansão e baixa densidade deixando o mesmo mais leve, o que é desejável para esse produto.

4.2.7 Umidade

A umidade dos pães de queijo elaborados com amido modificado tanto por TTBU quanto comercial nas diferentes concentrações de extratos foram estatisticamente iguais

(Tabela 16). Apenas ocorreu diferença quando comparado o pão de queijo com 0% elaborado com amido padrão do pão de queijo elaborado com 0% feito com TTBU. Podemos concluir que os pães elaborados com o amido modificado por TTBU manteve os mesmos valores de umidade do elaborado com amido padrão.

Tabela 16 - Umidade dos pães de queijo com adição de extrato de erva mate

Concentração de extrato	Padrão	TTBU 44%
100%	27,2 ± 0,21 ^{a ns}	24,47 ± 4,92 ^a
75%	28,48 ± 0,24 ^{a ns}	29,67 ± 0,50 ^a
50%	28,24 ± 1,06 ^{a ns}	31,74 ± 0,11 ^a
25%	29,34 ± 1,45 ^{a ns}	30,60 ± 0,22 ^a
0%	28,8 ± 0,43 ^{a*}	30,78 ± 0,45 ^a

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student (*) diferem estatisticamente, (ns) não diferem estatisticamente.

Andrade (2012) encontrou valores de 39,56 e 39,80% para umidade de massas de pão de queijo adicionadas de amido modificado pré-gelatinizado na ordem de 5 e 10% respectivamente, sendo que encontramos valores inferiores em nosso estudo. Pereira et al. (2005) ao analisarem a umidade de pães de queijo provenientes de três marcas comerciais do produto congelado encontraram um valor médio de 31,23%. Entretanto Pereira (2001) encontrou valores variando entre 22,94 a 25,49% para a massa do pão de queijo não congelada. Podemos avaliar que a substituição da água durante a elaboração do pão de queijo pelo extrato de erva mate não influenciou nos valores de umidade do produto final.

4.2.8 Atividade de Água (a_w)

Nos pães de queijo elaborados com o amido comercial e com o amido modificado por TTBU com 44% de umidade e com adição de extrato de erva mate nas concentrações de 100%, 75%, 50%, 25% e 0% em substituição a água realizamos a análise de atividade de água para avaliarmos de o extrato alterou esta importante característica que está relacionada com a conservação do produto.

Tabela 17 - Atividade de água dos pães de queijo elaborados com adição de extrato erva mate.

Concentração Extrato	Padrão		TTBU 44%	
	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas
100%	0,858 ± 0,00 ^{a ns}	0,871 ± 0,01 ^{b ns}	0,827 ± 0,00 ^c	0,878 ± 0,00 ^a
75%	0,871 ± 0,00 ^{a * ns}	0,888 ± 0,00 ^{ab *}	0,901 ± 0,00 ^{bc}	0,879 ± 0,00 ^a
50%	0,882 ± 0,00 ^{a ns}	0,891 ± 0,00 ^{ab ns}	0,885 ± 0,00 ^{bc}	0,881 ± 0,00 ^a
25%	0,878 ± 0,00 ^{a ns}	0,885 ± 0,00 ^{ab ns}	0,883 ± 0,00 ^{bc}	0,887 ± 0,00 ^a
0%	0,917 ± 0,01 ^{a ns}	0,909 ± 0,01 ^{a ns}	0,921 ± 0,00 ^{ab}	0,895 ± 0,00 ^a

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student.

A presença do extrato de erva mate não aumentou a atividade de água do pão de queijo, Zhu et al., (2015) demonstrou que os compostos fenólicos possuem vários grupos hidroxilas e carboxilas e que estes competem pela água com o amido através da ligação de hidrogênio diminuindo assim a umidade do pão.

4.2.9 Teor de Compostos Fenólicos

Na Tabela 18 está apresentado o teor de compostos fenólicos dos pães de queijo elaborados com o amido padrão e com o amido modificado por TTBU, com adição de diferentes concentrações de extrato de erva mate. Essa avaliação é fundamental para determinar se a adição de extrato de erva mate contribuiu para melhorar a funcionalidade do pão de queijo.

Tabela 18 - Compostos Fenólicos dos pães de queijo elaborados com adição de extrato de erva mate.

Concentração Extrato	Padrão (mg equivalente a	TTBU (mg equivalente a
	ácido gálico/g)	ácido gálico/g)
100%	10,569 ± 0,69 ^{a ns}	11,261 ± 0,45 ^a
75%	9,747 ± 0,72 ^{a ns}	10,361 ± 1,05 ^a
50%	10,411 ± 0,06 ^{a ns}	9,643 ± 0,96 ^a
25%	5,755 ± 0,42 ^{b ns}	3,335 ± 1,32 ^b
0%	6,48 ± 0,50 ^{b ns}	5,322 ± 0,17 ^b

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student onde (*) diferem estatisticamente, (ns) não diferem estatisticamente entre as amostras.

Os pães de queijo com adição de extrato de erva mate apresentaram maiores teores de compostos fenólicos a partir de 50 % de adição de extrato de erva mate. Apesar de estarem presentes em menores quantidades, o que também foi encontrado por Alvarez-Jubete et al. (2010) relataram diminuição significativa no teor de flavonóides após o cozimento de pão preparado com amaranto, quinoa, trigo sarraceno e trigo comum.

Sharma e Gujral (2014) ao analisarem o comportamento de biscoitos tipo *cookie* formulados com farinhas de trigo e cevada obtiveram teores de compostos fenólicos de 0,07 gr. para o biscoito com 0% e 0,22 g, para aquele com 100% de farinha de trigo e cevada, sendo que em todos ocorreu diminuição de 19,2% dos compostos fenólicos após assar. Isso comprova a perda de parte de compostos de interesse na cocção e também essa perda pode ocorrer porque os compostos fenólicos encontram-se diluídos na formulação, mas ressalta-se que ocorre a manutenção dos compostos fenólicos em parcelas diferentes, dependendo da matéria-prima utilizada.

Através da análise dos dados observou-se que os dois pães de queijo tanto com amido padrão como o elaborado com amido modificado por TTBU, quando adicionado com mais de 50% de extrato de erva mate, os valores de compostos fenólicos ficaram estatisticamente iguais. O mesmo não foi verificado em Munari, Rostagno (2018), no qual foi produzido pão com substituição da farinha por extrato de erva mate liofilizado nos percentuais de 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0% e 2,5%. Neste estudo a incorporação do chá mate ao pão, aumentou a concentração de compostos fenólicos e antioxidantes proporcionalmente à sua concentração, talvez isso se explique pela concentração de substituição ter sido com percentuais muito baixos se comparados aos do presente estudo.

Em estudo realizado por Bick et.al (2015), onde avaliou biscoitos com diferentes concentrações de farinha de quinoa (10%, 20% e 30%) em substituição a farinha de trigo, também em relação aos teores de polifenóis totais, confirmou que houve aumento significativo, conforme se acrescentou a farinha de quinoa, até 20%, não havendo diferença quando se adicionaram 30%, ou seja, o mesmo que encontramos no pão de queijo. Podemos explicar este fato através das interações entre os constituintes do amido e os compostos fenólicos devido a este fator, os compostos fenólicos podem agir como pro oxidante. Essa atuação como pro oxidante ocorre porque após doar os dois hidrogênios redutores, as moléculas ficam passível de receber elétrons, devido ao radical ascorbila formado, que é um agente oxidante.

Essa atuação como pro oxidante também foi observada por Duarte, Almeida (2006) que avaliou a atividade antioxidante de extratos de diversas frutas e o extrato de acerola apresentou este comportamento. Esse autor também definiu que para que os compostos fenólicos sejam

considerados antioxidantes e possam exercer seu papel biológico é necessário que, em baixa concentração, sejam capazes de impedir, retardar e prevenir a auto oxidação ou oxidação mediada por radicais livres e que o produto formado após a reação seja estável.

Vários estudos reportaram a relação entre conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante, confirmando o papel dos mesmos nas propriedades bioativas das matrizes estudadas (MITIC et al., 2010; BERNARDES et al., 2011; ABE et al., 2012; SUCUPIRA et al., 2012). A atividade antioxidante foi avaliada por três métodos e também apresentou diminuição dos valores sem o aumento da concentração do extrato de erva mate.

4.2.10 Determinação de Atividade Antioxidante- ABTS

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados de atividade antioxidante determinada pelo método de ABTS dos pães de queijo elaborados com o amido padrão e com o amido modificado por TTBU com adição de extrato de erva mate.

Tabela 19 - Atividade antioxidante pelo método ABTS dos pães de queijo elaborados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.

Concentração de extrato (%)	Padrão (mmol Trolox/g)	TTBU (mmol Trolox/g)
100	1,120±0,16 ^{c ns}	1,329±0,02 ^c
75	1,338±0,03 ^{bc ns}	1,606±0,06 ^b
50	1,388±0,11 ^{bc ns}	1,718±0,01 ^b
25	1,575±0,06 ^{ab*}	1,873±0,04 ^a
0	1,887±0,03 ^{a ns}	1,879±0,00 ^a

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student (*) há diferença estatística, (ns) não há diferença estatística entre as amostras.

A atividade antioxidante através do método de ABTS apresenta um decréscimo nos valores dos pães de queijo, tanto com amido padrão quanto com amido modificado por TTBU, funcionando a partir desse parâmetro como um pro oxidante. Essa atuação dos fenólicos como pro oxidante ocorreu também em relação a atividade antioxidante por fatores já detalhados no item anterior dos compostos fenólicos.

4.2.11 Determinação da Atividade Antioxidante – FRAP

A atividade antioxidante analisada através do método de FRAP, apresentou valores inferiores no pão de queijo elaborado com amido padrão um aumento significativo nos pães

adicionados com 75% e 100% de extrato de erva mate (Tabela 20). Nos pães elaborados com amido modificado por TTBU, não houve diferença significativas ($p \leq 0.05$) entre as amostras. Esse método baseia-se na redução, em meio ácido, de um complexo férrico de TPTZ (2,4,6-tripiridil-s-triazina) a um complexo ferroso de TPTZ. Uma das limitações desta técnica consiste no fato de apenas avaliar a capacidade da amostra em reduzir íons férricos e não a sua capacidade em neutralizar radicais livres ou outros antioxidantes (RODRIGUES, 2011).

Tabela 20 - Atividade antioxidante pelo método FRAP dos pães de queijo elaborados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.

Concentração de extrato (%)	Padrão (mmol Trolox/g)	TTBU (mmol Trolox/g)
100	14129 ± 9,89 ^{a ns}	14124 ± 14,14 ^a
75	14150 ± 7,77 ^{a ns}	14052 ± 5,65 ^a
50	14133 ± 21,92 ^{ab ns}	14047 ± 28,28 ^a
25	14077 ± 3,53 ^{ab ns}	13962 ± 6,36 ^a
0	14050 ± 46,66 ^{b ns}	13966 ± 10,60 ^a

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student (*) há diferença estatística, (ns) não há diferença estatística entre as mostras.

Em estudo realizado com a casca de jabuticaba obteve-se, o valor de 242,73 μM FeSO_4 g-1. Tal resultado demonstrou que cada 1,0 grama de casca de jabuticaba é capaz de reduzir 242,73 μM de Ferro III para Ferro II. Já para farinha encontrou-se atividade menor, mostrando-se que os compostos são diferentes estatisticamente ($p < 0,05$) entre si. Nesse caso, também houve decréscimo na atividade antioxidante, possivelmente ocasionado pela diminuição na habilidade de reduzir o ferro, ocasionalmente pela dificuldade de interação dos compostos fenólicos com os íons de Ferro III e pela possível perda de parte dos compostos responsáveis pela atividade antioxidante na desidratação e armazenamento das cascas (MARQUETTI, 2014).

Em nosso trabalho não houve diminuição, mas não ocorreu o aumento dos índices, também ocorreu uma diminuição na habilidade de reduzir ferro, pela interação dos compostos fenólicos com os íons de ferro, como citado no estudo acima.

4.2.12 Determinação da atividade Antioxidante – DPPH

Os resultados de atividade antioxidante pelo método de DPPH dos pães de queijo elaborados com o amido padrão e modificado por TTBU com adição de extrato de erva mate em diferentes concentrações estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Atividade antioxidante pelo método DPPH dos pães de queijo elaborados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.

Concentração de extrato (%)	Padrão (DPPH/mol)	TTBU (DPPH/mol)
100	79,86±0,09 ^{a ns}	71,95±0,49 ^a
75	76,48±0,07 ^{ab *}	45,41±1,34 ^b
50	50,27±0,90 ^{bc ns}	34,89±3,01 ^c
25	35,91±0,41 ^{c ns}	16,00±0,00 ^d
0	5,58±1,44 ^{d ns}	9,63±1,45 ^d

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student (*) há diferença estatística, (ns) não há diferença estatística entre as amostras.

Os pães de queijo com adição de erva mate apresentaram um aumento gradual nos valores de DPPH conforme foi aumentando a concentração de extrato de erva mate. O método DPPH corresponde a quantidade de DPPH consumida pelo antioxidante, ou seja, quanto maior o consumo de DPPH por uma mostra menor sua atividade antioxidante (SOUZA, ET.AL. 2007). Os antioxidantes são capazes de estabilizar ou desativar os radicais livres antes que ataquem os alvos biológicos nas células, desempenhando assim um papel fundamental em nosso organismo. O mesmo foi encontrado por Zanchett, et.al. (2016), que adicionou extrato de erva mate ao chocolate branco e também observou um aumento da atividade antioxidante comparando com chocolate que não foi adicionado erva mate.

A análise do extrato confirmou a atividade antioxidante e assim após a elaboração do pão de queijo a mesma se manteve no produto, com isso confirmamos que os compostos fenólicos são estáveis a altas temperaturas. Berté et.al.(2011), também confirmou a atividade antioxidante, medida pelo método do DPPH, em extrato de erva-mate confirmando assim a grande capacidade antioxidante. Observou-se atividade antioxidante nas amostras em todos os métodos, mesmo apresentando diferenças nos seus valores, mas isso é perfeitamente aceitável, pois são propriedades que agem, muitas vezes, por vias metabólicas diferentes e com funções distintas.

4.2.13 Cor

A cor dos produtos é um importante fator na aceitabilidade, na Tabela 22 está apresentado os resultados de cor da crosta e do miolo dos pães de queijo elaborados com o amido padrão e modificado por TTBU com adição de extrato de erva mate.

A utilização de amido modificado padrão com adição de extrato de erva mate alterou significativamente os valores de luminosidade da crosta dos pães de queijo. Observamos que o pão de queijo no qual foi adicionado 100% de extrato de erva mate em substituição a água apresentou a maior luminosidade no tempo 0, isso significa que esse pão de queijo obteve uma massa mais clara.

Quando avaliado em 24 horas a crosta do pão de queijo elaborado com amido padrão, a maior luminosidade foi daquele que recebeu 50% de extrato de erva mate, ou seja, em 24 horas o pão de queijo com adição de 50% de extrato manteve uma massa mais clara que os demais. Essa análise é importante pois o produto que possui uma massa mais clara consequentemente terá um produto final mais semelhante ao sem adição de extrato, o que era esperado, que mesmo com a adição de extrato de erva mate o pão de queijo mantivesse suas características semelhantes ao sem adição de extrato

Não houve diferença significativa de luminosidade na crosta dos pães de queijo elaborado com amido modificado por TTBU com adição de extrato de erva mate no tempo 0. Enquanto isso no miolo, o pão com 25% de extrato teve uma massa mais clara que os demais. Além disso, em 24 horas a crosta manteve valores iguais entre todos os pães e o miolo com maior luminosidade foi o elaborado sem extrato de erva mate. Esse fator indica que o extrato de erva mate diminui a luminosidade do pão de queijo, o que era esperado em relação ao sem adição de extrato.

Tabela 22 - Cor da crosta dos pães de queijo elaborado com amido padrão e TTBU com adição de extrato de erva mate.

Padrão						
Concentração de extrato (%)	L*		a*		b*	
	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas
100	75,75 ±0,02 ^{a*}	69,91±39,98 ^{a s}	0,5±0,23 ^{ab ns}	1,04±0,34 ^{ab}	38,52±0,83 ^{a*}	30,65±2,58 ^a
75	39,67±0,75 ^{c*}	69,8±1,97 ^{a s}	0,1±0,26 ^{b*}	-0,89±0,02 ^b	14,10±0,50 ^{b*}	29,07±0,71 ^a
50	39,69±0,59 ^{c*}	73,16±0,72 ^a	0,68±0,06 ^{a*}	-0,51±0,37 ^b	13,03±0,34 ^{bc*}	27,28±0,26 ^a
25	40,67±0,69 ^{c*}	75,09±1,78 ^a	0,45±0,22 ^{abns}	2,13±1,84 ^a	11,84±0,07 ^{cd*}	26,76±2,78 ^a
0	43,08±0,59 ^{b*}	60,32 ±0,72 ^a	0,36±0,28 ^{abns}	-0,10±0,15 ^{ab}	11,01±0,61 ^{d*}	20,92±0,78 ^b
TTBU 44%						
Concentração de extrato (%)	L*		a*		b*	
	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas
100	69,79±3,75 ^{a ns}	69,88±0,36 ^b	-1,21±0,36 ^{ab*}	1,52±1,80 ^a	32,36±2,18 ^{a ns}	32,52±0,92 ^a
75	72,27±4,56 ^{a ns}	69,98±0,47 ^b	-3,07±0,47 ^{c ns}	-0,06±1,41 ^a	31,84±2,91 ^{a*}	33,60±3,10 ^a
50	73,90±0,88 ^{a ns}	70,40±1,74 ^b	-2,35±1,74 ^{bc*}	-0,06±0,35 ^a	25,42±1,30 ^{b ns}	26,75±0,48 ^b
25	75,97±0,23 ^{a*}	72,79±0,83 ^{ab}	0,07±0,83 ^{a ns}	0,35±0,18 ^a	26,11±1,72 ^{b ns}	24,29±0,24 ^{bc}
0	77,36±3,62 ^{a ns}	74,69±1,46 ^a	-0,08±1,46 ^{a*}	0,86±0,26 ^a	20,28±0,40 ^{c ns}	22,41±0,81 ^c

¹ Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student (*). Não há diferença estatística entre as amostras.

Tabela 23– Cor mioíolo do pão de queijo elaborado com amido padrão e TTBU e adicionado com extrato de erva mate.

Padrão						
Concentração de extrato (%)	L*		a*		b*	
	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas
100	34,02 ± 2,49 ^{a ns}	50,83 ± 2,46 ^b	-0,84 ± 0,28 ^{ab ns}	-2,31 ± 0,17 ^b	10,94 ± 1,45 ^{ab*}	27,77 ± 1,11 ^a
75	37,01 ± 0,85 ^{a*}	59,89 ± 1,24 ^{ab}	-0,95 ± 0,18 ^{b*}	-2,53 ± 0,06 ^b	12,91 ± 0,29 ^{a*}	25,08 ± 0,34 ^a
50	34,18 ± 1,03 ^{a*}	63,63 ± 1,11 ^a	-0,62 ± 0,10 ^{ab*}	-2,24 ± 0,00 ^b	9,29 ± 1,01 ^{b ns}	20,36 ± 0,28 ^b
25	39,1 ± 1,62 ^{a ns}	61,38 ± 1,35 ^{ab}	-0,50 ± 0,14 ^{ab ns}	1,70 ± 0,21 ^{ab}	10,59 ± 0,07 ^{ab ns}	16,84 ± 0,74 ^c
0	37,7 ± 0,21 ^{a ns}	58,18 ± 4,92 ^{ab}	0,15 ± 0,01 ^{a ns}	0,85 ± 0,43 ^a	7,72 ± 0,04 ^{b*}	14,80 ± 0,33 ^c
TTBU 44%						
Concentração de extrato (%)	L*		a*		b*	
	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas	Tempo 0	24 horas
100	57,20 ± 3,05 ^{ab ns}	50,10 ± 14,57 ^a	-4,37 ± 0,13 ^{c ns}	-3,25 ± 0,77 ^c	28,51 ± 1,47 ^{a ns}	27,49 ± 3,92 ^a
75	47,11 ± 9,37 ^{ab ns}	48,26 ± 4,66 ^a	-3,37 ± 0,50 ^{cd ns}	-2,69 ± 0,16 ^{bc}	25,83 ± 3,07 ^{ab ns}	26,83 ± 2,09 ^a
50	37,90 ± 13,51 ^{b ns}	52,50 ± 1,27 ^a	-2,04 ± 0,93 ^{ab ns}	-2,81 ± 0,05 ^{bc}	20,49 ± 3,55 ^{b ns}	22,85 ± 1,72 ^{ab}
25	59,92 ± 4,76 ^{a ns}	57,19 ± 2,20 ^a	-2,51 ± 0,19 ^{bc ns}	-2,08 ± 0,26 ^{ab}	23,28 ± 2,17 ^{ab ns}	18,93 ± 1,04 ^b
0	56,00 ± 2,01 ^{ab ns}	56,35 ± 0,59 ^a	-0,94 ± 0,09 ^{a ns}	-1,08 ± 0,09 ^a	13,23 ± 0,43 ^{c sn}	12,67 ± 0,24 ^c

¹ Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste Tukey e Teste t de Student (*) há diferença estatística, (ns) não há diferença estatística entre as amostras.

Em estudo realizado por Campelo, (2018), no qual avaliou os efeitos da incorporação de extrato de erva mate em amido de cará moela, também observou valores maiores do parâmetro L^* .

O a^* está relacionado com a cor avermelhada (positivo) ou tendência a cor verde (negativo) da amostra. A adição de extrato de erva mate influenciou nesse fator pois todas as amostras de pão de queijo principalmente em relação a cor da crosta apresentaram valores maiores do que a do pão de queijo elaborado sem extrato de erva mate, sendo que nas quais não foi adicionado o extrato apresentaram valores maiores em relação a cor avermelhada.

Em Campelo (2018) os parâmetros de cromaticidade, a^* , apresentaram mudanças pequenas a partir da incorporação do antioxidante, nas amostras com extrato hidroalcoólico 6% de erva-mate tendendo mais a coloração verde, mas estes valores não indicam uma alteração na cor com adição dos extratos de erva-mate.

Em relação a tonalidade amarela b^* observou-se que o extrato aumentou a tendência à cor amarela em todos os pães. Esse fator também foi observado em Campelo (2018), no qual encontrou diferença significativa entre os tratamentos aquosos, hidroalcoólicos e nativo, entretanto todas as amostras registraram valores positivos confirmando a coloração amarelada observada visualmente pelos resultados para o parâmetro b^* .

Essa tendência aos tons mais claros encontrados nos pães de queijo pode ser explicada devido à baixa atividade enzimática do polifenol oxidase e da peroxidase presentes nas folhas da erva mate (CENI et al. 2008). Como foi realizado o processo de inativação enzimática nas folhas antes do preparo do extrato, isso refletiu no extrato e conseqüentemente na cor dos pães de queijo (GRIS, 2018). Enquanto que em Gris, 2018 o extrato de erva mate apresentou tons com tendência a cores mais escuros devido ao fato de não ter sido realizado nenhum processo de inativação enzimática nas folhas de erva mate antes do preparo do extrato.

4.2.14 Análise do Perfil de Textura

Foi realizada a análise do perfil de textura dos pães de queijo elaborados com o amido padrão e com o amido modificado por TTBU com 44% de umidade com adição de extrato de erva mate em diferentes tempos (0, 2, 4, 6 e 24 h), para avaliarmos em relação ao tempo de prateleira se a adição do extrato de erva mate altera a textura do pão durante o armazenamento.

A firmeza dos pães de queijo para ambos os amidos, no tempo zero, não apresentaram diferença estatística. No entanto, com o passar do tempo todos apresentaram aumento da firmeza. Isso ocorre pois aumenta o processo de retrogradação do amido e por conseqüência,

os pães de queijo tornam-se mais firme. Um fator interessante que ocorreu é que os dois pães com 100% de extrato de erva mate no final de 24 horas obtiveram os menores valores de firmeza. Provavelmente esse fator ocorreu por este pão ter sua retrogradação diminuída devido à presença dos compostos fenólicos.

Em relação as outras características como mastigabilidade, coesividade e facturabilidade, todos os pães apresentaram um aumento gradual desses índices durante as 24 horas da análise. Vale ressaltar que os pães preparados com amido modificado por TTBU com 50% e 75% de extrato apresentaram valores superiores de mastigabilidade em relação ao pão sem extrato e já no pão preparado com amido padrão, os índices do pão com 100% de extrato e o sem extrato apresentam valores estatisticamente iguais.

Pode-se relacionar este fato também com o menor valor de firmeza apresentado no pão de queijo com 100% de extrato e elaborado com o amido padrão, concluindo assim que esses pães com adição de extrato obtiveram valores maiores de mastigabilidade porque também tiveram sua retrogradação diminuída pela interação com o amido conforme descrita por Bordenova (2018).

Tabela 24 – Perfil de textura do pão de queijo de queijo elaborado com amido padrão e adicionado de extrato de erva mate.

Concentração de extrato (%)	Tempo de Armazenamento				
	Tempo 0	2 h	4h	6h	24h
Firmeza (g)					
100	1963,61±59,80 ^a	3207,30±209,41 ^c	4285,03±265,51 ^a	4800,90±116,16 ^{ab}	3233,46±56,00 ^b
75	1820,67±147,24 ^a	2780,05±64,06 ^{ab}	3561,21±126,03 ^b	4157,40±224,21 ^{bc}	3317,07±57,45 ^b
50	1818,61±180,93 ^a	2875,79±113,80 ^{ab}	3213,69±166,06 ^c	3174,23±111,90 ^d	7224,76±77,02 ^a
25	1888,29±117,41 ^a	3168,40±288,68 ^a	3670,75±68,28 ^b	3929,11±319,64 ^{cd}	7861,29±59,38 ^a
0	1585,89±187,51 ^a	2589,19±122,94 ^b	4624,90±219,98 ^a	5223,78±465,65 ^a	7872,35±58,76 ^a
Facturabilidade (g)					
100	1477,96±285,12 ^a	Nd	Nd	nd	Nd
75	1400,57±187,07 ^a	2203,40±127,01 ^a	nd	Nd	nd
50	1504,20±117,31 ^a	1976,04±337,72 ^a	2554,81±31,45 ^a	Nd	nd
25	1558,35±132,49 ^a	2165,63±125,03 ^a	nd	Nd	nd
0	1095,00±156,36 ^a	Nd	nd	Nd	nd
Coesividade (g)					
100	0,401±0,01 ^a	0,445±0,04 ^b	0,537±0,02 ^a	0,530±0,01 ^{ab}	0,532±0,04 ^a
75	0,382±0,02 ^a	0,432±0,01 ^b	0,508±0,02 ^a	0,546±0,02 ^{ab}	0,647±0,22 ^a
50	0,338±0,01 ^a	0,425±0,03 ^b	0,451±0,01 ^b	0,501±0,03 ^b	0,623±0,00 ^a
25	0,365±0,00 ^a	0,427±0,02 ^b	0,512±0,01 ^a	0,488±0,03 ^b	0,568±0,00 ^a
0	0,431±0,01 ^a	0,527±0,00 ^a	0,502±0,02 ^{ab}	0,582±0,01 ^a	0,566±0,02 ^a
Mastigabilidade(g)					
100	636,75±22,26 ^a	1169,24±205,08 ^a	1989,18±239,33 ^a	2119,56±31,30 ^b	5786,76±1141,42 ^a
75	559,49±112,57 ^a	977,11±62,56 ^a	1492,55±47,16 ^b	1906,82±135,07 ^{bc}	5475,01±917,49 ^{ab}
50	473,61±69,97 ^a	928,52±135,49 ^a	1188,44±130,22 ^c	1338,66±54,52 ^d	4084,15±54,45 ^{ab}
25	548,05±52,49 ^a	1092,50±165,66 ^a	1572,45±38,85 ^b	1625,45±218,64 ^{cd}	39995,70±193,74 ^b
0	406,59±232,99 ^a	1144,41±39,27 ^a	1952,63±41,92 ^a	2628,54±309,06 ^a	5806,00±182,49 ^a

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey nd: não detectado.

Tabela 25 – Perfil de textura do pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU adicionado de extrato de erva mate.

Concentração de extrato (%)	Tempo de Armazenamento				
	Tempo 0	2 h	4h	6h	24h
Firmeza (g)					
100	2916,19±146,22 ^a	3481,58±80,80 ^{ab}	4195,05±392,06 ^b	4402,07±355,30 ^b	9689,51±129,04 ^b
75	1994,45±216,42 ^a	3363,74±298,07 ^b	3826,59±91,61 ^b	4785,74±367,96 ^b	9828,44±21,98 ^{ab}
50	2971,45±467,30 ^a	2228,74±293,97 ^c	2191,85±115,13 ^d	5027,04±411,04 ^b	13960,83±1717,31 ^a
25	1936,72±201,66 ^a	2948,62±290,83 ^b	2816,65±53,60 ^c	2949,53±522,72 ^c	9958,41±827,34 ^{ab}
0	2304,81±370,44 ^a	4131,26±285,78 ^a	6078,16±159,44 ^a	6414,54±129,25 ^a	13046,61±2977,17 ^{ab}
Facturabilidade (g)					
100	2334,96±392,58 ^a	2574,27±148,60	3235,06±727,48 ^a	3162,09±506,77 ^a	Nd
75	1709,02±276,89 ^a	2022,35±124,43 ^a	Nd	Nd	Nd
50	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
25	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
0	1042,11±89,44 ^b	Nd	Nd	Nd	Nd
Coesividade (g)					
100	0,363±0,03 ^a	0,407±0,00 ^b	0,433±0,002 ^b	0,500±0,02 ^a	0,641±0,00 ^a
75	0,394±0,02 ^a	0,449±0,03 ^b	0,580±0,01 ^a	0,589±0,00 ^a	0,676±0,01 ^a
50	0,529±0,02 ^a	0,600±0,04 ^a	0,606±0,05 ^a	0,605±0,03 ^a	0,631±0,01 ^a
25	0,525±0,17 ^a	0,552±0,01 ^a	0,536±0,02 ^a	0,617±0,03 ^a	0,662±0,01 ^a
0	0,475±0,04 ^a	0,554±0,02 ^a	0,549±0,03 ^a	0,669±0,16 ^a	0,630±0,03 ^a
Mastigabilidade (g)					
100	823,75±134,43 ^a	1165,49±29,23 ^{bc}	1498,77±59,89 ^c	1849,97±158,33 ^b	5624,25±38,20 ^b
75	641,16±98,38 ^a	1275,99±203,09 ^b	1896,67±19,47 ^b	2428,85±202,22 ^{ab}	9949,29±604,15 ^a
50	1293,80±232,51 ^a	731,51±309,79 ^c	470,72±39,92 ^e	2243,93±676,52 ^b	9949,29±604,15 ^a
25	873,22±418,79 ^a	1345,32±150,55 ^b	831,01±687,12 ^d	848,49±243,40 ^c	6401,32±735,46 ^b
0	913,17±266,34 ^a	1978,09±131,65 ^a	2865,14±211,87 ^a	3175,23±103,97 ^a	7532,19±1782,14 ^{ab}

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey, nd: não detectado.

4.2.15 Análise termogravimétrica- (TGA) dos pães de queijo

Todos os pães de queijo apresentaram três etapas de perda de massa. A primeira antes dos 100 °C, referente à perda de umidade, a segunda etapa em torno de 300-350°C, refere-se à decomposição térmica e a terceira perda de massa acima de 300 °C, que também é referente a decomposição, atribuído à oxidação do material orgânico decomposto. Todos aumentaram os valores de degradação comprovada nas análises térmicas.

Estes resultados também foram encontrados por Silva et al. (2012), em estudo que observou através da análise termogravimétrica do amido de mandioca, onde também ocorreram três eventos: na primeira etapa perda de massa e desidratação, seguido de duas etapas de decomposição. A perda de massa representa a perda de umidade das féculas, sendo representada por um pico exotérmico, enquanto que a decomposição térmica da amilose e da amilopectina é associada a dois estágios, no primeiro evento exotérmico o autor atribui a maior perda de massa na ordem de 72,23- 75,08%, relacionando esta perda à degradação do amido e o segundo pico exotérmico é atribuído à oxidação do material orgânico parcialmente decomposto.

O mesmo foi observado em Dariva et al. (2017) onde em geral, as curvas tanto dos amidos modificados quanto dos amidos nativos mostram três etapas de perda de massa e o autor define que a primeira etapa ocorreu entre 25-110°C caracterizando uma fase exotérmica referente à perda de umidade, a segunda etapa entre 250-350°C, também exotérmica, se refere à decomposição térmica do amido, e a terceira entre 400–500°C que é referente à decomposição térmica do resíduo formado na decomposição do amido. Esse mesmo autor, atribuiu a desintegração dos grânulos de amido a altas temperaturas com a quebra de algumas ligações da amilopectina e que o tratamento térmico em amidos normalmente leva a sua despolimerização quando a temperatura aplicada ultrapassa os 300 °C. A Figura 13 apresenta a análise termogravimétrica dos pães de queijo elaborados com amido padrão.

Figura 13 - Análise termogravimétrica do pão de queijo elaborado com amido padrão

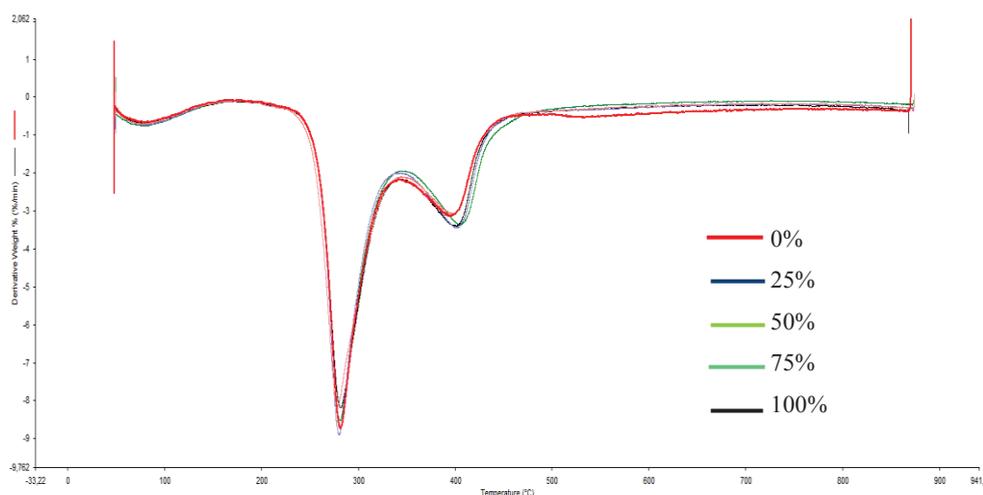


Tabela 26 - Análise Termogravimétrica (TGA) dos pães de queijo elaborados com amido padrão.

Concentração de extrato (%)	Temp.do Pico (°C)	Altura do Pico (%/min)	Área do Pico (%)	Temp. Inicial (°C)	Temp. Final (°C)
100	278,38	7,92	59,79	259,18	313,47
75	280,29	8,67	58,97	263,14	305,56
50	282,91	7,95	59,63	261,58	317,83
25	281,34	8,31	59,34	260,89	313,64
0	281,54	8,44	55,52	236,22	309,45

A Figura 14 apresenta a análise termogravimétrica do pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU. Na Tabela 26 podemos observar a partir do pão de queijo com 50% de extrato de erva mate aconteceu uma ligeira diminuição na temperatura do pico. Até 50% de extrato apresenta um aumento a partir deste percentual uma leve diminuição. O pão de queijo com 100% de extrato de erva mate apresentou a menor altura do pico e também a menor temperatura do pico.

Figura 14 - Análise termogravimétrica do pão de queijo com amido modificado por TTBU

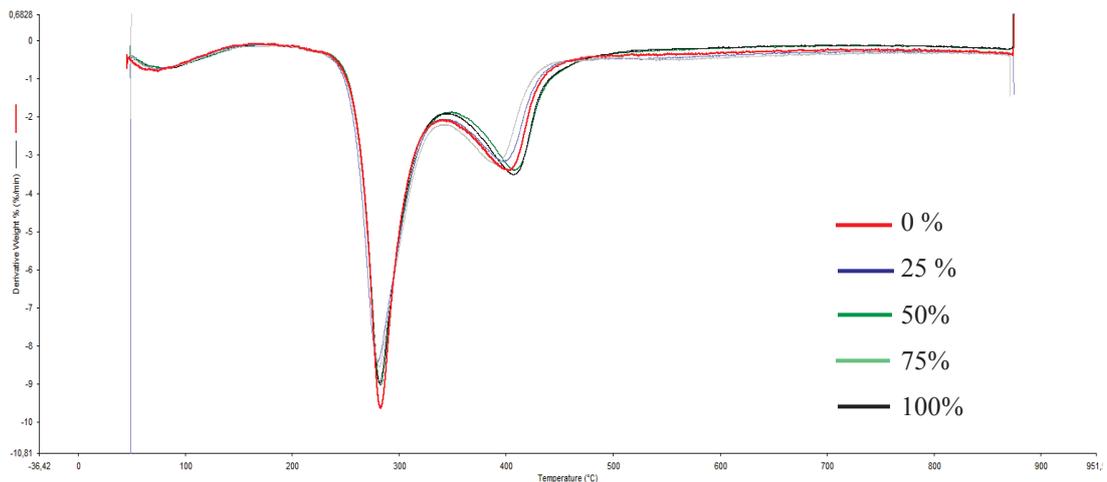


Tabela 27 - Análise Termogravimétrica (TGA) dos pães de queijo elaborados com amido modificado por TTBU com diferentes concentrações de extrato.

Concentração de extrato (%)	Temp.do Pico (°C)	Altura do Pico (%/min)	Área do Pico (%)	Temp. Inicial (°C)	Temp. Final (°C)
0	282,81	9,42	60,01	265,47	305,72
25	282,46	8,85	60,69	262,67	307,78
50	281,56	8,81	61,92	262,02	310,91
75	279,63	8,15	58,07	258,23	313,86
100	280,91	8,22	54,90	261,49	309,68

A Tabela 27 nos mostra que no pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU com 44% de umidade também ocorreu uma leve diminuição da temperatura do pico após a adição de 50% de extrato como também ocorreu no amido padrão. Também como no pão de queijo com amido padrão em praticamente todos os índices a partir do 50% de adição de extrato ocorre uma leve diminuição dos mesmos.

4.2.16 Espectros de FTIR do Pão de Queijo

Os espectros de FTIR dos pães de queijo elaborados com amido padrão e com amido modificado por TTBU com adição de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% de extrato de erva mate estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Espectros de FTIR dos pães de queijo elaborados com amido padrão e extrato de erva mate.

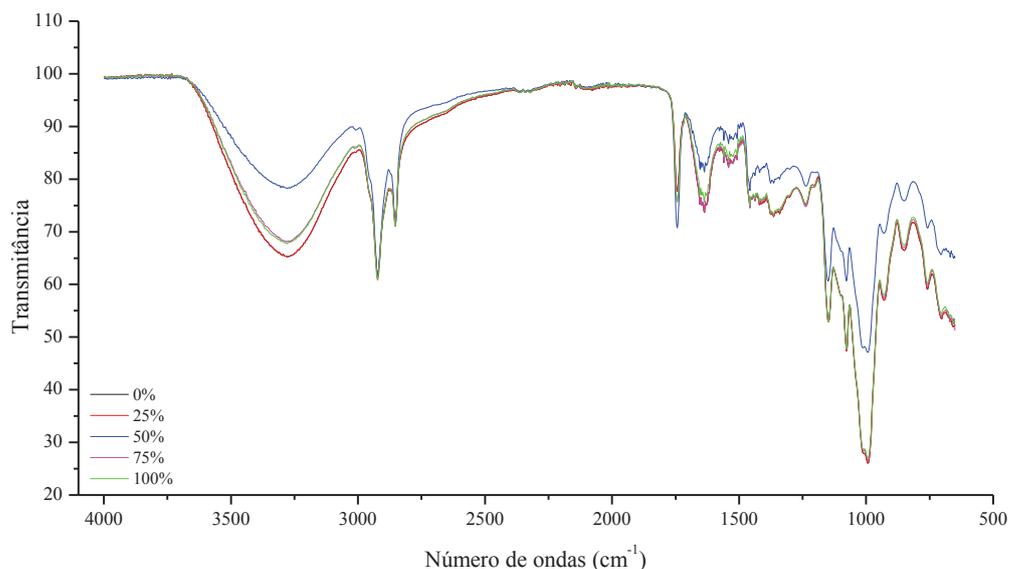
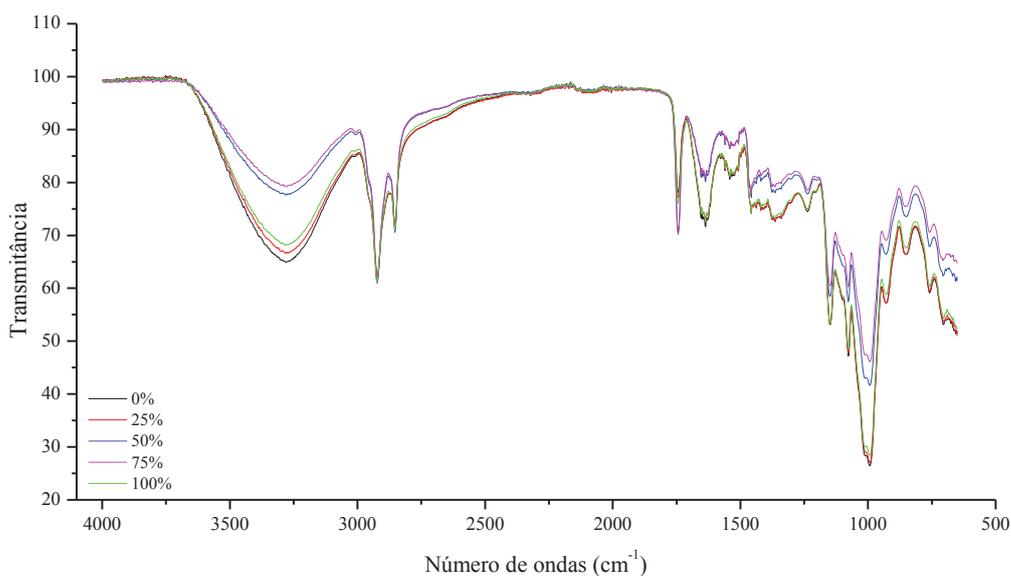


Figura 16 – Espectros de FTIR dos pães de queijo elaborados com amido TTBU e extrato de erva mate.



Os pães de queijo apresentaram região de estiramento da carbonila, 1850–1650 cm⁻¹, sendo que bandas intensas nesta região indicam a presença do grupo carbonila dos diversos compostos carbonilados. Sugerindo assim que os pães com adição de extrato mantiveram moléculas de fenóis após a sua elaboração (SILVA, et al. 2006). Observando as duas figuras não constatamos diferença na composição química dos pães de queijo, isso significa que a adição de extrato de erva mate não alterou a composição química.

Gris (2018) analisou o extrato de erva mate liofilizado onde observou também bandas características do grupo funcional hidroxila associada ($3235,32\text{ cm}^{-1}$), grupamento este que como já relatado pode ser encontrado em água, álcoois, e compostos fenólicos.

4.2.17 Análise Sensorial

Após as análises realizadas com os pães de queijo definiu-se que para a realização da análise sensorial seriam utilizados o pão de queijo elaborado com amido padrão sem extrato de erva mate, o pão de queijo elaborado com amido modificado e ainda o pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU com 44% de umidade e com adição de 50% de extrato por ter apresentados os melhores índices de compostos fenólicos. A análise sensorial foi realizada a fim de verificar a aceitação da substituição do amido usado comercialmente para elaboração de pré mistura de pães de queijo pelo amido modificado fisicamente. Além disso, realizou-se teste para avaliação da aceitação da adição do extrato de erva-mate nos pães de queijo. Para isso, foi selecionado as melhores formulações de cada experimento, amido modificado com 44% de umidade, e a adição de 50% de extrato.

4.2.17.1 Teste de Aceitabilidade

Os escores médios de aceitação da aparência, aroma, sabor, cor, textura e avaliação global dos pães de queijo obtidos em cada formulação estão apresentados na Tabela 28. Verificou-se que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as formulações de pão de queijo avaliadas.

Foi realizada essa análise com as amostras A (pão de queijo com amido padrão sem extrato de erva mate), B (pão de queijo com amido modificado por TTBU sem extrato de erva mate) e C (pão de queijo com amido modificado por TTBU com 50% de extrato de erva mate).

Tabela 28 - Teste de Aceitabilidade dos pães de queijo

Amostras	Aparência	Aroma	Sabor	Cor	Textura	Avaliação Global
A	7,89 ^a ±1,31	7,77 ^a ±1,14	7,81 ^a ±1,09	7,95 ^a ±1,25	7,66 ^a ±1,24	7,83 ^a ±0,93
B	7,94 ^a ±1,15	7,86 ^a ±1,12	7,77 ^a ±1,00	7,86 ^a ±1,02	7,50 ^a ±1,25	7,72 ^a ±0,99
C	7,60 ^a ±1,25	7,95 ^a ±1,01	7,82 ^a ±0,99	7,48 ^a ±1,30	7,60 ^a ±1,17	7,71 ^a ±0,98

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0,05$) pelo teste Tukey. Amostra A pão de queijo com amido padrão, amostra B pão de queijo com amido modificado por TTBU e amostra C pão de queijo com amido modificado por TTBU com 50% de extrato de erva mate.

Todas as formulações avaliadas obtiveram escores de impressão global na região positiva da escala hedônica, entre 7 (gostei) e 8 (gostei muito), o que evidencia que houve aceitação tanto da substituição do amido, quanto para a adição do extrato de erva-mate nos pães de queijo pelos provadores de forma satisfatória (Tabela 28). As médias de aceitação dos pães de queijo com relação ao sabor, aroma, cor e textura também foram altas, variando também entre 7 (gostei) e 8 (gostei muito). Esses valores sugerem que esse produto obteve aceitação pelos avaliadores em todos os atributos.

Considerando que um dos objetivos do trabalho foi a elaboração de pão de queijo com amido modificado e com adição de extrato de erva mate para o enriquecimento pode-se assumir que o uso de amido modificado e extrato de erva mate no pão de queijo produziram alimento com nível de aceitação igual ao da formulação padrão.

Segundo Teixeira et al. (2012), para que o produto seja considerado aceito por suas propriedades sensoriais, é importante que obtenha um índice de aceitabilidade de no mínimo 70%. Em Piovesana, Bueno, Klajn (2013), no qual foram elaborados biscoitos enriquecidos com aveia e farinha de bagaço de uva e os mesmos também não apresentaram diferença estatística nas formulações nos atributos e também na avaliação global.

Na análise sensorial de biscoitos de chocolate a partir da incorporação de fécula de mandioca e albedo de laranja, Santos et al. (2010) obtiveram médias entre 6,30 e 6,70 para o atributo impressão global, valores estes inferiores aos encontrados no presente trabalho.

4.2.17.2 Cata

O número termos foram apresentados na avaliação das amostras foi de 18, dos quais nove correspondiam a textura, quatro a cor e cinco ao sabor (Tabela 28). Os termos escolhidos foram em relação a textura como: textura macia, textura pouco macia, textura muito macia, em relação ao sabor como: sabor agradável, sabor muito agradável e em relação a cor: cor esverdeado, cor pouco esverdeada, cor amarelada, pouca cor amarelada. Todos esses atributos relacionados com alterações que a adição do extrato de erva mate poderia alterar no pão de queijo.

Como pode ser observado na Tabela 29, segundo o teste Q de Cochran, que determina se os avaliadores detectaram as diferenças significativas entre as amostras para cada um dos atributos levantados, 12 termos apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$). Destacando-se “Muito crocante”, “pouco sabor amargo” e “pouco crocante”, no entanto, apenas seis atributos obtiveram valores estatisticamente iguais entre eles “textura muito macia”, “textura

pouco macia”, textura muito dura” e “cor pouco esverdeada”. As características da maioria das amostras apresentaram diferenças significativas o que significa que tanto a diferença nos amidos modificados quanto a adição de extrato de erva mate na elaboração das amostras representaram diferenças na maioria das características. Em adição ao exposto, temos que o questionário CATA não apresenta escala de intensidade, o que também pode interferir quanto a caracterização dos produtos avaliados.

Em relação ao número de menções dos atributos, foram encontradas altas frequências de citação em 55,5% dos termos (Tabela 28), dado superior aos 47,6% (lista total= 42) de Parente et al. (2011) e 18% (lista total = 38) de Lee et al. (2013), no entanto é inferior aos 85,7% (lista total = 14) de Bruzzone, Ares e Giménez (2012). Portanto, uma maior frequência de citação pode estar relacionada positivamente com grupos menores de palavras, de acordo, inclusive, com o determinado por Jaeger et al. (2015). O atributo de maior percentual de citação está relacionado com a amostra A e os menores com as amostras A e B.

Os termos “muita cor esverdeada” e “sabor muito amargo” foram os menos citados, em contrapartida, os mais citados foram “sabor agradável” e “textura macia”. Por serem atributos positivos, presume-se que os provadores estejam mais motivados a descrever as amostras que sejam mais atraentes sensorialmente (PARENTE et al, 2011). Confirmando assim a boa aceitação dos produtos assim como foi visto no teste de aceitabilidade acima relatado.

Tabela 29 - Frequência de citação dos termos CATA para descrição das amostras.

	Termos	A	B	C
Textura	Muito crocante	14 ^a	15 ^a	7 ^b
	Pouco Crocante	40 ^a	28 ^c	36 ^b
	Muito Borrachudo	13 ^b	19 ^a	12 ^b
	Pouco Borrachudo	28 ^b	28 ^b	33 ^a
	Textura macia	55 ^a	58 ^a	44 ^b
	Textura pouco macia	11 ^a	12 ^a	14 ^a
	Textura muito macia	9 ^a	6 ^a	9 ^a
	Textura muito dura	2 ^a	5 ^a	5 ^a
	Textura pouco dura	11 ^b	9 ^b	15 ^a
Cor	Pouca cor amarelada	28 ^b	34 ^a	25 ^b
	Muita cor amarelada	18 ^a	15 ^a	14 ^a
	Pouca cor esverdeada	19 ^b	22 ^b	30 ^a
	Muita cor esverdeada	0 ^a	0 ^a	3 ^a
Sabor	Sabor Agradável	70 ^a	67 ^a	60 ^b
	Sabor pouco amargo	13 ^b	8 ^c	18 ^a
	Sabor muito amargo	0 ^a	1 ^a	1 ^a
	Muito gosto de queijo	23 ^a	19 ^b	17 ^b
	Pouco gosto de queijo	31 ^a	32 ^a	24 ^b

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) de acordo com teste Q de Cochran;

Em um estudo com refrescos de laranja em pó, Ares e colaboradores (2011) verificaram que o uso do método CATA foi capaz de discriminar significativamente as amostras, tanto quanto as escalas de intensidade. Os autores destacaram que o nível de dificuldade percebida na aplicação do teste depende do grau de atenção do consumidor. Por meio do método CATA, Lado e colaboradores (2010) analisaram seis cultivares de morangos, observando que os consumidores foram capazes de levantar o perfil sensorial das amostras, ainda que não tenha sido percebida diferença significativa ($p > 0,05$) entre as notas de impressão global. Apesar do CATA não utilizar escalas, foi possível posicionar as amostras levando em consideração a percepção dos atributos. Quando comparado com outras técnicas descritivas, o CATA foi o mais fácil para a compreensão e execução da avaliação pelos consumidores.

Figura 17 - Gráfico aranha (a) e gráfico de localização espacial (b) das amostras da análise sensorial CATA dos pão de queijo com amido padrão (A), com amido modificado por TTBU (B) e com amido modificado por TTBU e 50% de extrato de erva mate (C).

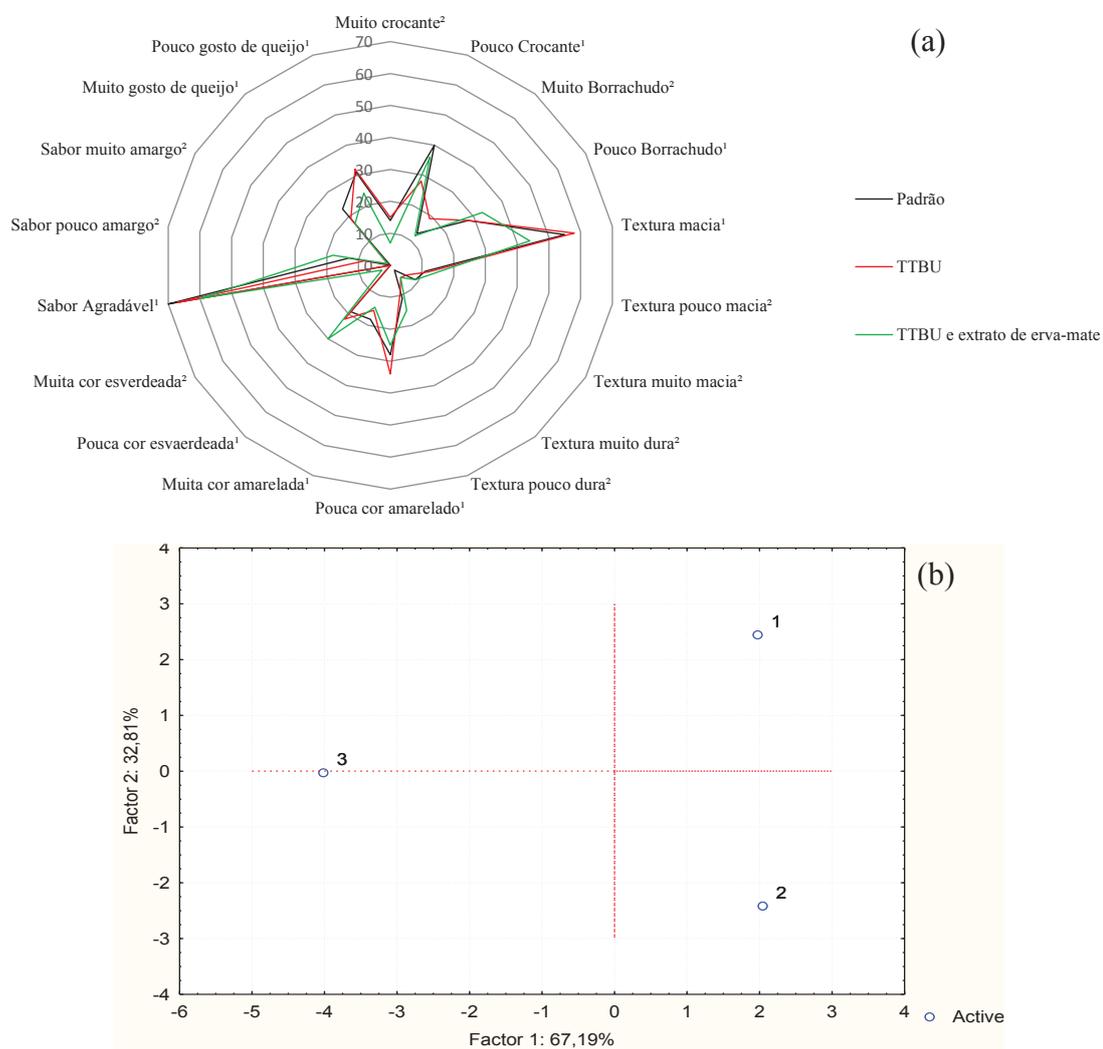
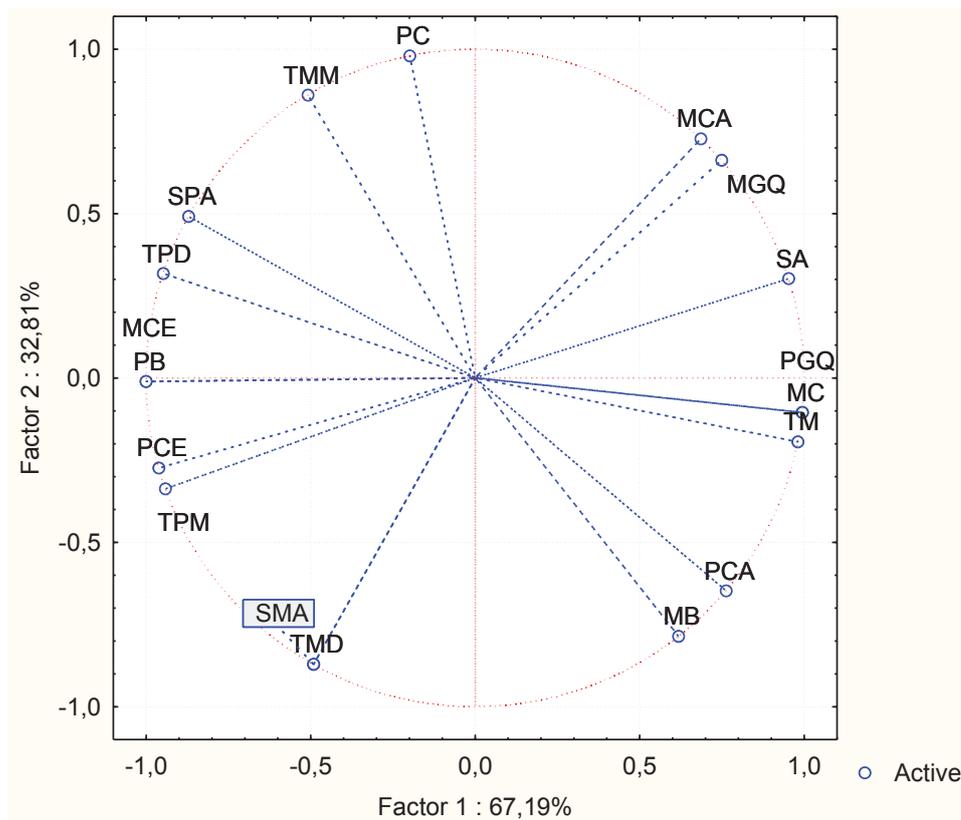


Figura 18 – Gráfico de projeção dos atributos da análise CATA.



SA – Sabor Agradável	MC – Muito Crocante
SA – Sabor Muito Agradável	PC – Pouco Crocante
SMA- Sabor Pouco Agradável	PGQ- Pouco Gosto de Queijo
MCA- Muita Cor Amarelada	MGC- Muito Gosto de Queijo
PCA –Pouca Cor Amarelada	MB – Muito Borrachudo
TM – Textura Macia	PB – Pouco Borrachudo
TPM- Textura Pouco Macia	PCE –Pouca Cor Esverdeada
TPD – Textura Muito Dura	MCE – Muita Cor Esverdeada
SPA – Sabor Pouco Amargo	SMA – Sabor Muito Amargo
TMM – Textura Muito Macia	PC – Pouco Crocante

Ao analisar os gráficos presentes nas Figuras 17 e 18, nota-se que o pão de queijo elaborado apenas com amido modificado padrão foi mais representado pelos atributos de pouco gosto de queijo e sabor agradável, em relação ao pão elaborado com amido modificado por TTBU com 44% de umidade foram atributos as características de muito crocante e textura macia. Os atributos que mais representam o pão de queijo com adição de 50% de extrato de erva mate são: pouco borrachudo, muita cor esverdeada, identificando assim a adição do extrato de erva mate.

Nos mapas sensoriais provenientes das Figuras 17 e 18, pode-se notar a configuração das amostras em quadrantes distintos determinando diferenças sensoriais entre estas, que não são de mesmo sabor, pois em uma delas existe a adição de extrato de erva mate. Apesar de apresentarem os outros ingredientes iguais as diferentes apresentações dos produtos os tornam peculiares.

5 CONCLUSÕES

As modificações dos amidos por TTBU com diferentes umidades alteraram as propriedades de pasta, e proporcionaram viscosidade a frio e menor retrogradação nas umidades acima de 38%. Os amidos modificados com 44% e 50% de umidade apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes ao amido padrão, como menor viscosidade e menor tendência a retrogradação. Os pães de queijo elaborado com os amidos modificados com 44% de umidade obtiveram aumento nos índices de expansão devido a diminuição da sua viscosidade, também apresentaram valores de firmeza menores do que as modificações com outros índices de umidade, sendo mais próximas do amido padrão.

O amido modificado com umidade de 44% apresentou semelhanças com o amido modificado padrão, sendo que este comprovou ser um eficiente substituto do amido modificado quimicamente e foi utilizado no experimento 2 no qual recebeu a adição de extrato de erva mate nas concentrações de 0%, 25%, 50%, 75% e 100%, em substituição a água durante seu preparo.

O extrato de erva mate quando adicionado aos amidos proporcionou diminuição na viscosidade do amido a qual ocorreu devido a interação entre o amido e os compostos fenólicos e devido a este fator favoreceu um aumento nos índices de expansão, também uma diminuição na firmeza com o passar do tempo por apresentar uma menor tendência à retrogradação.

A adição de 50% de extrato em substituição a água na elaboração do pão de queijo apresentou as melhores características, principalmente em relação ao fenólicos e a atividade antioxidante, também apresentou boa aceitabilidade.

O pão de queijo elaborado com amido modificado por TTBU com a umidade de 44% e com a adição de 50% de extrato de erva mate apresentou as melhores características tecnológicas e pode ser considerado um alimento que apresenta substâncias bioativas.

REFERÊNCIAS

ABIQ, Associação Brasileira das Indústrias de Queijo. **Produção de queijos no Brasil perde folego em 2015**. Piracicaba: Equipe Milkpoint, 2015. Disponível em: <http://www.milkpoint.com.br/industria/cadeia-do-leite/giro-de-noticias/producao-dequeijos-no-brasil-perde-folego-em-2015-100443n.aspx>.

ANDREUCCETTI, C.; DITCHIFIELD, C.; BRANCO, I.G.; MORAES, I.C.F. **Modificação Física de Fécula de Araruta para a Produção de Filmes Biodegradáveis**. Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo, 2016.

ANJOS, L.D.; PEREIRA, J.; COUTO, E.M.; ANGELO, C.M. Modified starches or stabilizers in preparation of cheese bread. **Food Technology**. September 2014.

ANTUNES, A.; CARDOSO, D.S.; PAULA, C.S. Efeito da *Ilex paraguariensis* A. St. Hill (ERVA MATE) no Controle da Obesidade. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.18, n.1, Jan. - Mar./2017.

ARCHELA, E.; DALL ANTONIA, L.H. Determinação de Compostos Fenólicos em Vinho: Uma Revisão. **Semina Ciência Exatas e Tecnológicas**. Londrina, v. 34, n. 2, p. 193-210, jul. /Dez. 2013.

ARNS, B. et al. Impact of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. **LWT - Food Science and Technology**. 2015.

ARNOUS, A.; MAKRIS, D.; KEFALAS, P. Correlation of pigment and flavanol content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 15, p.655-665, 2002.

BARBOSA, M. I.; PAULA, A.L.M.A.; BARROCA, D.F.; BARBOSA, J.L. Desenvolvimento e avaliação sensorial de pão de queijo elaborado com o resíduo agroindustrial da soja. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. v. 8, n. 5, p. 124 - 129, (Edição Especial) dezembro, 2013.

BEMILLER, J.N. Carbohydrate Analyses. **Food Analyses**. Pag. 333-360. 2010.

BERNARDES, N. R.; GLÓRIA, L. L.; NUNES, C. R.; PESSANHA, F. F.; MUZITANO, M. F.; OLIVEIRA, D. B. Quantificação dos teores de taninos e fenóis totais e avaliação da atividade antioxidante dos frutos de aroeira. **Vértices**, v. 13, n. 3, p. 117-128, 2011.

BERTÉ, K.A.S.; BEUX, M.R.; SPADA, P.K.W.D.S.; SALVADOR, M.; RIBANI, R.H. Chemical Composition and Antioxidant Activity of Yerba-Mate (*Ilex paraguariensis* A.St.-Hil., Aquifoliaceae) Extract as Obtained by Spray Drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 59, 5523–5527, 2011.

BRAGHINI, F.; CARLIN, C.G.; BONSAGLIA, B.; JUNIOR, J.F.S.S.; OLIVEIRA, D.F.; TRAMUJAS, J.; BENEDETTI, I. Composição físico-química de erva mate, antes e após simulação do chimarrão. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, Porto Alegre, v. 20, ns. 1/2, p. 7-15, 2014.

BRASCESCO, N. et al. Recent advances on *Ilex Paraguariensis* research: minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 136, n.3, p.378-384, 14 de Jul. 2011.

BRASCESCO, N. *Ilex Paraguariensis* as a Healthy Food Supplement for the Future World. **Biomed J. Sci & Tech Res**, v 16, n.1, 2019.

BORDENAVE, N.; HAMAKER, B.R.; FERRUZZI, M.G. Nature and Consequences of non-covalent interactions between and macronutrients in food. **Royal Society of Chemistry**. October 2018.

BICK, M.A.; FOGAÇA, A.O.; STOECH, C.R. Biscoitos com diferentes concentrações de farinha de quinoa em substituição parcial à farinha de trigo. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v. 17, n. 2, p. 121-129, abr./jun. 2015.

CAMPELO, S.M.W. **Incorporação de Polifenóis e Antioxidantes de Extratos de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*) em Amido de Cará-Moela (*Dioscorea bulbifera* Linn)**. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

CANTERLE, L.P. **Erva mate Atividade Antioxidante**. Universidade Federal de santa maria. Santa Maria, 2005.

CARDOSO, L. M.; LEITE, J. P. V.; PELUZIO, M. C. G. Efeitos biológicos das antocianinas no processo aterosclerótico. **Revista Colombiana de Ciências Químico Farmacêuticas**, v. 40, n. 1, p. 116-138, 2011.

CARDOZO JUNIOR, E.L.; MORAND, C. Interest of mate (*Ilex paraguariensis* A.St.- Hil.) as a new natural functional food to preserve human cardiovascular health – A review. **Journal of Functional Foods**, v.21, p.440 – 454, mar. 2016.

CHIESA, L. SCHLABITZ, C. SOUZA, C.F.V. Efeito da adição de erva-mate nas características sensoriais e físico-químicas de barras de cereais. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. 2012.

CLARETO, S. S.; LEE, N. D. ; PEREIRA, A. J. G. Influence of a protein concentrate used as a fat substitute on the quality of cheese bread. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 49, n. 6, p. 478-484, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132006000700020>

DARIVA, R.C. **Propriedades Tecnológicas e Reológicas de Formulações de Pães de Queijo com Amidos Nativos e Modificados**. 105 fl, URI Erechim, 2017.

DARTORA, N.; SOUZA, L.M.; PAIVA, S.M.M.; IACOMINI, S.C.T.; GORINA, P.A.; RATTMANNA, Y.D.; SASSAKI, G.L. Rhamnogalacturonan from *Ilex paraguariensis*: A potential adjuvant in sepsis treatment. **Carbohydrate Polymers**. 92 (2013) 1776– 1782, Curitiba, 2013.

DENARDIN, C., SILVA, L.P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v.39, n.3, mai-jun, 2009

DUARTE-ALMEIDA, J.M.; SANTOS, R.J.; GENOVESE, M.I.; LAJOLO, F.M. Avaliação da Atividade Antioxidante Utilizando Sistema β -Caroteno/Ácido Linoleico e Método de Sequestro de Radicais DPPH. **Ciênc. Technol. Aliment.**, Campinas, 26(2): 446-452, abr.-jun. 2006

ETCHEPARE, M.A. et.al. Microencapsulação de compostos biativos e probióticos em alimentos. **Ciência e Natura**, v 37, p. 97- 105, 2015.

ESMERILDO, M.C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização Físico-química da Erva Mate: Influência das Etapas do Processamento Industrial. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, Campinas. 22(2): 193-204, maio-ago. 2002.

FAO, (Food and Agriculture Organization). WHO, (World Health Organization of the United Nations). Faostat agriculture data. Nova York: FAO/WHO, 2005. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em: 10 out. 2016.

FENNEMA, O. R. **Química de alimentos**. Editora Artmed, 4ª Ed., 2010.

FERNANDES, D.S. et al., Elaboração de pão de queijo adicionado com farinha de banana verde: características físicas e sensoriais. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 11, nº 1, p. 56-65, 2015.

FERREIRA, D.M.; DARTORA, N.; SILVA, L.M.; PEREIRA, I.T.; SOUZA, L.M.; RITTER, D.S.; IACOMINI, M.; WERNER, M.F.P.; SASSAKI, G.L.; BAGGIO, C.H. Chemical and biological characterization of polysaccharides isolated from *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil. **International Journal of Biological Macromolecules**. 59, 125– 133, Curitiba, 2014.

FERREIRA, E. L.; SAMPAIO, G. R.; TORRES, E. A. F. S.; BASTOS, D. H. M. Natural Antioxidant from Yerba Maté (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Prevents Hamburger Peroxidation**, v. 54, p. 803-809, 2011.

FRANCO, C.M.L.; OGAVA, C.; ROBACHINI, T.; ROCHA, T.S.; CEREDO, M.P.; JAYLEN, L. Effect of Lactec Acid and UV Irradiation on the Cassova and Corn Stararches. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 2010

FRIZON, C.N.T. **Propriedades Físico-Químicas, Sensoriais e Estabilidade de uma Nova Bebida Contendo Extrato de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) e Soja (*Glycine max*)**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2011.

FRIZON, C. N. T. et al. Determination of total phenolic compounds in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) combining near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate analysis. **LWT-Food Science and Technology**, v 60, p. 795-801, 2015.

GRIS, C.C.T. BERTOLIN, T.E., GUARINETE, C. **Proteção Antioxidante de Extrato de Erva Mate (*Ilex paraguariensis*) em Partículas Lipídicas Sólidas**. Universidade de Passo Fundo, 2018.

GONÇALVES, M.F.V.; SARMENTO, S.B.S.; DIAS, C.T.S.; MARQUEZINI, N. Tratamento térmico do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas* L.) sob baixa umidade em micro-ondas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(2): 270-276, abr.-jun. 2009.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 4, p. 425-437, 2002.

GUZAR, E.S.; ABDEL, A.; SEETHARAMAN, K. Bioactive components and antioxidant capacity of ontario hard and soft wheat varieties. **Canadian Journal of Plant Science**. August, 2011.

HENRIQUE, A.F. **Caracterização físico-química da erva mate (*Ilex Paraguariensis* a. St.-hill) e infusão, comercialização no sul do Brasil propondo critérios de confiabilidade do Produto**. Dissertação de mestrado programa de Pós graduação de Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica do Paraná. 2018.

JESUS, C. C. de. **Contribuição para a caracterização físico-química e sensorial do pão de queijo**. 1997. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.

JUINOR, W.Q.; ARAÚJO, M.R.; MENDONÇA, A.L. **Desenvolvimento de Pão de Queijo Utilizando Farinha de Arroz**. Estudos, Goiânia, v. 36, n. 5/6, p. 827-834, maio/jun. 2009.

KAWAZOE, I. **A Importância de Rótulos Limpos e Ingredientes Naturais**. Campo Grande News. Campo Grande, 2016.

KREUZ, M. **Amidos Modificados: Características e Propriedades**. Faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA. Ariquemes- Rondônia, 2012.

LEMOS, A. R.; CAPRILES, V.D.; SILVA, M.E.M.P.; ARÊAS, J.A.G. Effect of incorporation of amaranth on the physical properties and nutritional value of cheese bread. **Food Science and Technology**. Vol.32 no.3, Campinas, July/Sept, 2012.

LEE, L.C.; LIONG, C.Y.; JEMAIN, A.A. A Contemporary review on Data Preprocessing (DP) Practice strategy in ATR-FTIR spectrum. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 163, pag. 64 -75, 15 de Abril, 2017.

LENQUISTE, S. A.; BATISTA, A. G.; SILVA MARINELI, R.; DRAGANO, N. R. V.; ARÓSTICA JR, M. R. Freeze-dried jaboticaba peel added to high-fat diet increases HDL-cholesterol and improves insulin resistance in obese rats. **Food Research International**, v. 49, p. 153–160, 2012.

LI, M., LIU, P., ZOU, W., U, L., XIE, F., PU, H., LIU, H., CHE, L. Extrusion processing and characterization of edible starch films with diferente amylose contentes. **Journal of Food Engineering**, v.106, p. 95-101, 2011.

LI, J., CHENG, Y., TATSUMI, E., SAITO, M. & YIN, L. (2013). A novel approach to improving the quality of bittern-solidified tofu by w/o controlled-release coagulant using the improved coagulant in tofu processing and product evaluation. **Food Bioproc.Technol**, 6, 1801–1808

LIMA, R.R. SILVA JUNIOR, N.P DE SÁ, F.M.P. Propriedades Funcionais do Amido do Feijão Andú (*Cajanus Cajanl*) Nativo e Modificado por Acetilação. **Revista Científica da faculdade de Educação e Meio Ambiente – FAEMA**. 2014.

LOBATO, V. **Tecnologia de fabricação de derivados do leite na propriedade rural**. Lavras: UFLA, 2012

MACHADO, A.V.; PEREIRA, J. Efeito do Escaldamento nas Propriedades Tecnológicas e Reológicas da Massa e do Pão de Queijo. **Ciência Agrotécnica**, Lavras, v. 34, n. 2, p. 421-427, mar. /abr., 2010.

MACHADO, M.; DEVEGILL, B.; MAGNABOSCO, V. **Ilex paraguariensis Como um Potencial Ativo Cosmético na Prevenção do Envelhecimento Cutâneo Facial**. 22 fl, Universidade do Vale do Itajaí, Camboriú, 2016.

MARQUETTI, C. **Obtenção e Caracterização de Farinha de casca de Jabuticaba (Plinia cauliflora) para Adição em Biscoito tipo Cookie**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

MARTINS, C.M.; SOUZA, L.B.; LEONEL, M. Efeitos da Adição de Fécula de Biri (Canna Edulis) e Caseína sobre as Características Físicas e Sensoriais de Pão de Queijo. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.20, n.1, p. 35-40, jan../mar. 2009.

MATSUGUMA, L.S. **Caracterização do Amido de Mandioquinha Salsa (Arracacia xanthorrhiza) Nativo e Modificado por Oxidação**. Universidade estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa 2006.

MENDES, M.P., et al. "Effect of individual and combined physical treatments on the properties of corn starch. **Acta Scientiarum. Technology**, vol. 40, no. 1, 2018. Gale Academic OneFile, Austrália, 2015.

MURARI, N.G.; ROSTAGNO, M.A. Produção de pães enriquecidos com compostos bioativos da erva mate (Ilex paraguariensis). **Revista Trabalho Iniciação Científica**. UNICAMP, Campinas, SP, n 26, Outubro, 2018.

NEVES, L.C.; ALENCAR, S.M.; CARPES, S.T. Determination of antioxidant activity, total phenolic compounds and total flavonoids of samples of apicultural pollen from Apis melífera. **Brazilian Journal of Food Technology**. VII BMCFB, junho 2009.

OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends in Food Science & Technology**, Sinagapura, v. 8, p. 375-382, 1997.

OLIVEIRA, D.C. **Caracterização e Potencial Tecnológico de Amidos de Diferentes Cultivares de Mandioca (Manihot esculenta Crantz)**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, maio, 2011.

OLIVEIRA, M.C.S. JESUS, J. H. BRONDANI, F.M.M. LIMA, R.R.O. VIEIRA, R. Propriedades Físico-químicas do Amido de Cará (Dioscorea cayennensis) Nativo e Modificado por Acetilação. **Journal of Engineering and Exact Sciences**. Vol 04, n. 04, 2018.

OLIVEIRA, T.A. **Comparação de Metodologias Descritivas em Análise Sensorial**. Universidade Federal do Rio Janeiro- UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

PAGLIOSA, C.M.; SIMAS, K.N.; AMBONI, R.D.M.C.; MURAKAMI, A.N.M.; PETKOWICZ, C.L.O.; MEDEIROS, J.D.; RODRIGUES, A.C.; AMANTEA, E.R. Characterization of the bark from residues from mate tree harvesting (Ilex paraguariensis St. Hil.). **Industrial Crops and Products**. Florianópolis, 32 (2010) 428–433.

PAPALIA, I.S. **Substituição de Amido de Mandioca por Amido de Araruta e de Arroz em Pão de Queijo** Congelado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 71 fl, Londrina, 2017.

PASTORE, M.S.; OLIVEIRA, W.P.; NETO, A.R.O.; ALBINO, L.F.T. Ovos processados: produtos e mercado. Viçosa: **Nutritime**, 2011.

PRECI, D.; CHICOSKI, A. J.; VALDUGA, A. T.; OLIVEIRA, D.; VALDUGA, E.; TREICHEL, H.; TONIAZZO, G.; CANSIAN, R. L. Desenvolvimento de iogurte light com extrato de erva-mate (Ilex paraguariensis ST. HIL) e adição de probióticos. **Alimentos e Nutrição**, Marília, v. 22, p. 27-38, 2011.

PEREIRA, A. J. G. **Fatores que afetam a qualidade do pão de queijo**. Belo Horizonte: CETEC, 1998.

PEREIRA, J.; CIACCO, C.F.; VILELA, E.R.; PEREIRA, R.G.F. Função dos Ingredientes na Consistência da Massa e nas Características do Pão de Queijo. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, 24(4): 494-500, out.-dez. 2004.

PEREIRA, J. et al. Comparação entre a composição química determinada e a declarada na embalagem de diferentes marcas de pão de queijo. Lavras: **Ciência e tecnologia de alimentos**, 2005.

PIOVESANA, A.; BUENO, M.M.; KLAJN, V.M. Elaboração e aceitabilidade de biscoitos enriquecidos com aveia e farinha de bagaço de uva. *Brazilian Journal of Food Technology*. Campinas, v. 16, n. 1, p. 68-72, jan./mar. 2013.

PRUDÊNCIO, A.P.A.; PRUDÊNCIO, E.S.; AMBONI, R.D.M.; AMBONI, C.; MUKAMI, A.N.; MARASCHINB, M.; PETRUSC, J.C.C.; OGLIARI, P.J.; LEITE, R.S. Phenolic composition and antioxidant activity of the aqueous extract of bark from residues from mate tree (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) bark harvesting concentrated by nanofiltration. **Food and Bioproducts Processing** . 399–405, 2012.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. Rio de Janeiro:Guanabara Koogan, S. A. 6. ed, 2001. 906 p.

REIS, Núria. 2014. 116f. **Desenvolvimento de um mix para pão sem glúten: efeito do amido de arroz nativo e modificado nas propriedades reológicas e de textura**. Dissertação (Mestre em Empreendedorismo e Inovação na Indústria Alimentar) - Instituto politécnico de Viana do Castelo. Argentina. 2015.

RIACHI, L.G.; DE MARIA, C.A.B. Yerba Mate: An overview of physiological effects in humans. **Journal of Functional Foods**, v.38, p. 308-320, 1 nov. 2017.

RODRIGUEZ, A.; REGLERO, G.; IBANES, E. Recent trends in the advanced analysis of bioactive fatty acids. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.51, p.305-326, 2010.

RODRIGUES, L.B.O. **Estudos reológicos e de textura dos géis de amido de araruta (*Maranta arundinaceae* L.) e dos géis adicionados de sacarose e concentrado protéico de soro**. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia-UESB. Itapetininga, Fevereiro, 2014.

ROSA, P.T.; FLORES, S.H. Desenvolvimento de Pré-Mistura de Pão de queijo com fibra de soja – Fibrarich. **Alimentos Nutrição**. Araraquara, v. 22, n. 1, p. 121-127, jan./mar. 2011.

SANTOS, K.A.; FREITAS, R.J.S.F, SANTOS, M.A.; RAPACCI, M.; WINTER, C.M.G. Polifenóis em chá de erva-mate. *Nutr Brasil*. 2004;3(1):47-50.

SANTOS, J.R.U.; **Desenvolvimento de Pão de Queijo Funcional pela Incorporação de Isolado Proteico de Soja e Polidextrose**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

SANTOS, G.M.; MAIA, G.A.; SOUSAN, P.H.M.; FIGUEIREDO, R.W.; COSTA, J.M.C.; FONSECA, A.V.V. Atividade antioxidante e correlações com componentes bioativos de produtos comerciais de cupuaçu. **Ciência Rural**, Santa Maria, v 40, n 7, pag. 1636-1642, julho 2010.

SANTOS, A.A.O.; SILVA, I.V.C.; SANTOS, J.P.A.; SANTATA, D.G.; ALMEIDA, M.L.; MARCELLINI, P.S. Elaboração de biscoitos de chocolate com substituição parcial da farinha de trigo por polvilho azedo e farinha de albedo de laranja. **Ciência Rural**, v.41, n.3, mar, 2011.

SANTOS, M.A.I.; SIMÃO, A.A.; MARQUES, T.R.M.; SACKZ, A.A.; CORRÊA, A.D. Efeito de diferentes métodos de extração sobre a atividade antioxidante e o perfil de compostos fenólicos da folha de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technol.** Campinas, v. 19, e2015067, 2016

SANTOS, M.A.I.; SIMÃO, A.A.; MARQUES, T.R.; SACKZ, A.A.; CORREA, A.D. Efeito de diferentes métodos de extração sobre a atividade antioxidante e o perfil de compostos fenólicos da folha de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v. 19, e2015067, 2016.

SERAFIN, R.A. **Efeito da Aplicação de Extrato de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*) Assistido por Ultrassom na Estabilidade Oxidativa de Linguiça Suína**. Universidade Tecnológica do Paraná, Londrina, 2016.

SINDIMATE'RS. **Dados estatísticos – erva mate**. Porto Alegre, 2015. Disponível em: <<http://sindimaters.com.br/pagina.php?cont=estatisticas.php&sel=9>>. Acesso em: 01 maio 2015.

SILVA, G.O.; TAKIZAWA, F.F.; PEDROSO, R.A.; FRANCO, C.M.L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; DEMIATE. I.M. Características Físico-Químicas de Amidos Modificados de Grau Alimentício Comercializados no Brasil. **Ciência Tecnologia. Alimentos**, Campinas, jan.-mar. 2006.

SILVA, W.M.F.; VILLANOVA, F.A.; PINTO, V.Z.; ZAVAREZA, R. E.; DIAS, A.R.G. **Tratamento Térmico com Baixa Umidade Aplicado no Arroz em Casca: Efeitos nas Propriedades do Amido**. Engenheira Agrônoma, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos - DCTA – FAEM - UFPel. 2016.

SILVA, W.M.F.; **Impacto do tratamento térmico com baixa umidade no arroz em casca sobre as qualidades tecnológicas, digestibilidade do amido e peso molecular de proteínas**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

SILVA, W.M.F.; VILLANOVA, F.A.; PINTO, V.Z.; ZAVAREZE, E.R.; DIAS, A.R.G. **Tratamento Térmico com Baixa Umidade Aplicado no Arroz em Casca: Efeitos nas Propriedades do Amido**. Universidade Federal de Pelotas – UFPEL. Pelotas, 2012.

SOUZA, M.M.; SILVA, H.R.; VIEIRA, G.M.; AYRES, M.C.C.; COSTA, C.L.S.; ARAÚJO, D.S.; CAVALCANTE, L.C.D.; BARROS, E.D.; ARAÚJO, P.B.M.; BRANDÃO, M.S.; CHAVES, M.H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**. Vol 30, No. 2, 351-355, 2007.

SOUZA, A. H. P. et al. Phytochemicals and bioactive properties os *Ilex paraguariensis*: Na in vitro comparative study between the whole palnt, leaves and stems. **Food Research International**, v. 78, p. 286-294, 2015.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia vegetal. 3 ed. Artmed, Porto Alegre, 2004. 719p.

TEIXEIRA, S.P.; MENEZES, L.L.M.; HOLKEM, C.R.; SCHWAN, A.T.; WIGMANN, C.L.; BASTOS, E.F.; SILVA, J.O.; BONA, C. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. **Ciência Rural**, vol. 44n. 7, 2014.

VARGAS, B.K. **Ação antioxidante in vivo de erva mate (Ilex Paraguariensis) livre e microencapsulada**. Dissertação de Mestrado Curso de Pós Graduação de Ciência e Tecnologia do Alimento – Universidade de Passo Fundo, 2019.

ZAMBRANO, F.; SILVA, M.C.; ORMENESE, R.C.C.; YOTSUYANAGI, K. Concentrado Proteico de Soro como Substituto de Gordura em Pão de Queijo. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, 2012.

ZANCHETT, C.S.; MIGNONIL, L.; BARRUL, N.P.R.; ROSA, C.D. Desenvolvimento de chocolate branco com extrato de erva mate. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v 19, 2016).

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

ZIEGLER, V.; FERREIRA, C.D.; SILVA, J.; DITTGEN, C.L.; OLIVEIRAS, M.; ELIAS, M.C. Efeito do Tempo de Tratamento Térmico em Baixa Umidade (TTBU) em Grãos de Aveia Sobre Propriedades Químicas e de Metabolitos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.19, n.2, p.157-165, 2017

APÊNDICE A- ARTIGO

Tratamento térmico de baixa umidade de amido de mandioca para elaboração de pré-mistura de pão de queijo e avaliação nas propriedades tecnológicas e funcionais

Rosemeri Teresinha da Silva Kazerski^a, Bárbara Biduski^a, Fernanda Hart Weber^b, Luiz Carlos Gutkoski^a, Telma Elita Bertolin^a

^aPrograma de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS, Brasil

Resumo

O amido nativo, apesar da ampla aplicação em diversos setores e principalmente na indústria alimentícia, apresenta algumas desvantagens, tais como a insolubilidade em água fria, a perda de viscosidade e uma tendência a retrogradação. Assim, modificações são realizadas para obtenção de amidos com propriedades funcionais específicas e, que sejam capazes de resistir às condições adversas do processamento. No entanto, uma preferência por produtos sem adição de químicos na sua composição vem crescendo, limitando o uso dos amidos modificados quimicamente. Para elaboração do pão de queijo em escala industrial, amido modificado quimicamente é usado para evitar o escaldamento. Esse trabalho teve como objetivo a modificação física do amido de mandioca através de tratamento térmico de baixa umidade (TTBU) para aplicação no pão de queijo e seu efeito nas propriedades tecnológicas e funcionais do produto final. Para isso, o amido de mandioca foi modificado por TTBU nas umidades de 30%, 38%, 44% e 50% e avaliado quanto suas propriedades de pasta, textura dos géis, poder de inchamento e solubilidade e comparadas com o amido utilizado industrialmente em pães de queijo (padrão). O amido modificado com 44% e 50% de umidade apresentaram perfil de gelatinização similar ao amido comercial, com redução da viscosidade final e retrogradação além de apresentar viscosidade a frio. Os pães de queijo elaborados com amidos modificados por TTBU apresentaram aumento na firmeza, no entanto o amido com TTBU 44% apresentou manutenção da firmeza até 4h após o forneamento, ou seja, manteve o parâmetro de firmeza. Portanto o amido modificado com umidade de 44% apresenta características semelhantes ao amido modificado quimicamente sendo uma alternativa promissora para substituição do amido comumente utilizado a fim de gerar uma embalagem limpa.

Palavras-chave: modificação física, TTBU, pão de queijo, perfil de viscosidade.

1 – Introdução

O amido quando extraído das plantas, sem alteração, denomina-se nativo, tendo ampla aplicação em diversos setores como indústria têxtil, de papel, farmacêutica, siderúrgica, plástica e alimentícia, mas apresentam muitas desvantagens para aplicações industriais, tais como a insolubilidade em água fria, a perda de viscosidade e a retrogradação (BEMILLER et al., 2010).

Devido a essas desvantagens do amido nativo a indústria vem desenvolvendo novos produtos a partir da necessidade do controle rigoroso da qualidade dos alimentos que requerem amidos com propriedades funcionais específicas e que sejam capazes de resistir às condições adversas do processamento (GONÇALVES et al. 2009), os chamados amidos modificados. Esse mercado vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam essas exigências.

O mercado também apresenta uma tendência para produtos de fácil e rápido preparo acompanhando as grandes transformações que ocorreram no estilo de vida da população brasileira e mundial. Com essas mudanças e a falta de tempo para o preparo de refeições em casa e conseqüentemente ocorre a busca por produtos prontos para o consumo e o pão de queijo é uma opção para o mercado alimentício (ROSA, 2011). O pão de queijo é um produto alimentício rico em energia, uma vez que sua massa padrão, geralmente é composta por ingredientes com alta densidade energética (DARIVA, 2017). Também é fonte de carboidratos, proteínas, gorduras e minerais devido diferentes ingredientes utilizados no seu preparo. Apresenta grande aceitabilidade devido a suas características sensoriais e é consumido em todo o Brasil.

Esse projeto tem grande importância para o desenvolvimento de novos produtos ou alimentos. A partir dessa pesquisa a ciência cada vez mais terá embasamento para o desenvolvimento de outros produtos com a finalidade de otimizar o preparo e elaboração e facilitar o processo industrial.

2 - Material e Métodos

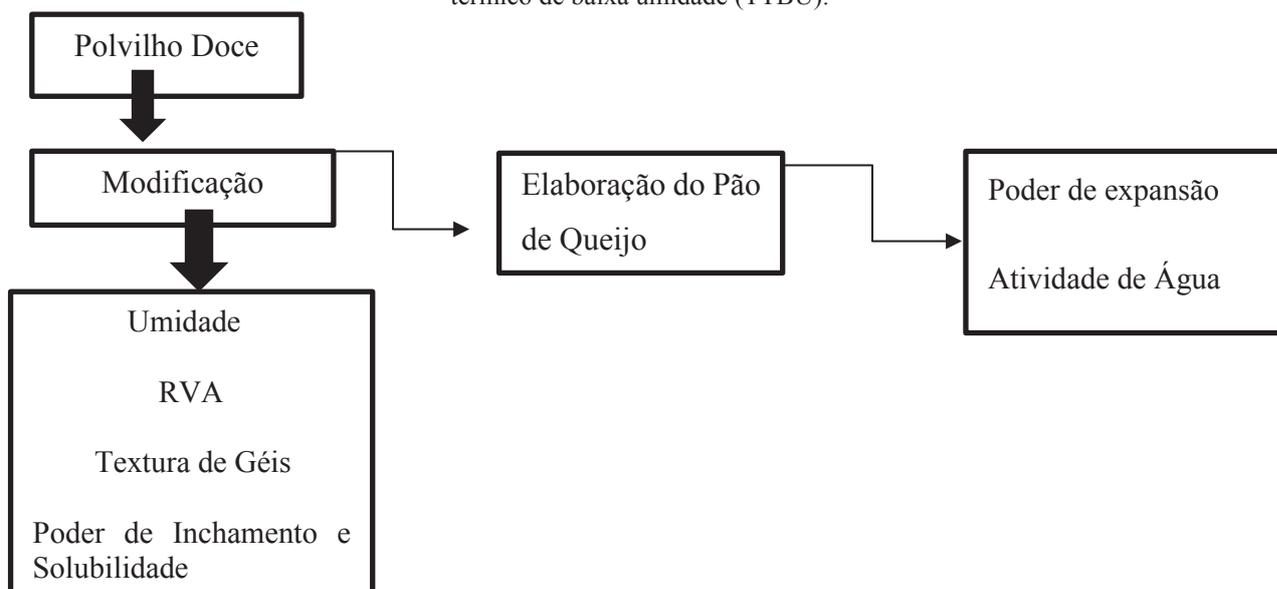
2.1 – Material

O amido de mandioca, polvilho azedo e o amido modificado comercial foram cedidos pela empresa Belemix, Passo Fundo, Brasil. Os restantes dos ingredientes foram adquiridos no comércio local de Passo Fundo.

2.2 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Este estudo foi executado conforme Figura 1. No experimento o amido de mandioca foi modificado por TTBU em diferentes umidades para elaboração de pães de queijo e comparados com os pães de queijo elaborados com amido quimicamente modificado adquirido comercialmente. O delineamento experimental constou de 6 tratamentos, os amidos modificados foram avaliados quanto as propriedades de pasta e perfil de textura dos géis bem como poder de inchamento e solubilidade. Além disso, os amidos modificados foram utilizados para elaboração dos pães de queijo e avaliados quanto ao índice de expansão, perfil de textura, atividade de água e avaliação macroscópica.

Figura 1 - Delineamento experimental do teste preliminar da modificação do amido por tratamento térmico de baixa umidade (TTBU).



2.3 - OBTENÇÃO DO AMIDO MODIFICADO

A modificação do amido foi realizada através do método físico de tratamento térmico em baixa umidade (TTBU), em diferentes umidades. Com base nos resultados de testes, as umidades 30%, 38%, 44% e 50% foram escolhidas para compor o delineamento experimental. Para correção da umidade, a água foi adicionada nos amidos e homogeneizados em batedeira planetária (modelo da batedeira) e armazenadas em frascos de vidro hermeticamente fechados.

Após 24h, as amostras foram colocadas em autoclave vertical com pressão constante de 0,5 Kgf.cm⁻² após atingir a temperatura de 120°C, as amostras permaneceram durante 30 minutos. Após esse período os amidos modificados foram secos e estufa com temperatura inferior a 40°C até umidade inferior a 10%, moídos e armazenados em temperatura ambiente.

2.4 - ANÁLISES DO AMIDO MODIFICADO

2.4.1 - Umidade

A determinação de umidade foi realizada por dessecação em estufa, segundo metodologia descrita pelo método da AACC. Todos os amidos modificados possuem umidade menor do que 10.

2.4.2 - Propriedades de pasta (RVA)

As propriedades de pasta dos amidos foram avaliadas em Analisador Rápido de Viscosidade (RVA) (*Rapid Visco Analyser*, modelo RVA-4, Newport Scientific, Austrália), utilizando o perfil Standard Analysis 1. Uma amostra de 3,0 g de amido, corrigida para 14% de umidade adicionada de 25 mL de água destilada foi utilizada para esta avaliação. As amostras foram aquecidas a 50 °C em 1 min e, posteriormente, a 95 °C em 3,5 min, sendo mantidas a 95 °C durante 2,5 min. A seguir, foram resfriadas para 50 °C em 3,8 min. e mantidas a 50 °C por 2 min. A velocidade de rotação foi mantida a 960 rpm durante 10 s e então mantida a 160 rpm durante o restante do processo. Foram avaliadas a temperatura de início de formação de pasta, a viscosidade máxima, a quebra da viscosidade, a viscosidade final e a tendência à retrogradação.

2.4.3 - Textura de Géis

As análises do perfil da textura dos géis de amido foram avaliadas através de Texturômetro (Texture Analyser TAXTplus, Stable Micro Systems) segundo metodologia citada por Yoenyongbuddhagal e Noohorn (2002). Após a análise de RVA (item 6.5.1) os *canister* contendo as amostras foram seladas com parafilme e armazenadas a temperatura ambiente por 24 h. Os géis foram perfurados a 1,0 mm.s⁻¹ a uma distância de 10 mm usando sonda cilíndrica de aço inoxidável de 20 mm de diâmetro (P/20). A força máxima foi reportada como a dureza de gel (altura do primeiro pico).

2.4.4 - Poder de Inchamento e Solubilidade

O poder de inchamento e a solubilidade do amido foram determinados conforme método descrito por Leach Mcoowen e Schoch (1959). A determinação envolve a suspensão em tubos de centrifuga de 1 g de amido em 50 ml de água (50°C). Após 1 h de aquecimento em banho de água (60°C, 70°C, 80 °C e 90°C), os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e centrifugados a 1000g 20 mim. O sobrenadante foi coletado e seco em estufa (105°C) até massa constante para a quantificação da fração solúvel. Os tubos, previamente tarados, contendo os grânulos de amido intumescidos, foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade foi calculada pela razão da massa solúvel e a massa inicial de amido, expressa em porcentagem, enquanto o poder de inchamento foi obtido pela relação da massa final intumescida pela massa inicial de amido, sendo descontada a quantidade de amido solúvel.

2.4.5 - Análise Termogravimétrica (TG)

As propriedades térmicas das amostras que serão obtidas serão determinadas utilizando Analisador Termogravimétrico (TGA) (TGA 4000System, Perkin Elmer, EUA) e a taxa de aquecimento que foi empregada será de 10 °C min⁻¹ nas temperaturas de 25 a 600 °C.

2.4.6 - Temperatura de Gelatinização (DSC)

As propriedades térmicas das amostras serão avaliadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC – 60, Shimadzu Corporation, Japão). A amostra de 2,5 mg de amido será colocada em recipiente de alumínio, aquecida em atmosfera de nitrogênio de 25 a 32 150 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto. A entalpia de gelatinização (ΔH), a temperatura inicial (T_0), o pico de temperatura (T_p) e a temperatura final (T_c) de gelatinização serão obtidos pelo uso do software TAD Instruments do próprio equipamento, realizado em triplicata.

2.5 - ELABORAÇÃO DE PÃO DE QUEIJO COM AMIDO MODIFICADO

Inicialmente será realizada a homogeneização dos ingredientes para a preparação do mix, polvilho azedo, amido de mandioca, amido modificado, soro de queijo, sal, aroma de queijo e a gordura vegetal, que serão misturados na batedeira por cinco minutos. Em seguida serão acrescentados ao mix os ingredientes líquidos, o ovo, a água gelada e o queijo. Na sequência será feita a homogeneização dessa mistura na batedeira por cinco minutos. Os pães de queijo serão moldados com 3 cm de altura por 3 cm de diâmetro, pesando em torno de 30 gramas cada, serão assados em forno elétrico a 180°C por 20 minutos. As formulações de pão de queijo que serão utilizadas serão as apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação de pão de queijo

INGREDIENTES*	Quantidade
Mix	
Polvilho Azedo (g)	210g
Amido de mandioca (g)	430g
Gordura Vegetal	128 g
Amido Modificado	180 g
Soro de Queijo	30 g
Sal	25 g
Aroma de Queijo	3 ml
Ovos	190 g
Queijo Mussarela	160 g
Água	50 ml

*As concentrações extrato e amido modificado serão determinadas em testes preliminares.

Fonte: elaborado pelo Autor (2018)

2.6 – ANÁLISES NO PÃO DE QUEIJO

2.6.1 - Textura

A análise de perfil de textura (TPA) dos pães de queijo foi realizada utilizando cinco amostras de 25 espessura em equipamento texturômetro (TA.XT plus, Stable Micro Systems, Inglaterra), com probe cilíndrico de alumínio P/36R (36 mm diâmetro), velocidade pré-teste = 383,0 mm s⁻¹; velocidade de teste = 5 mm s⁻¹; velocidade de pós-teste = 5 mm s⁻¹, distância do probe: 10,2 mm, tempo de espera de 0,1 s e força de compressão de 10 g. Os parâmetros avaliados serão: dureza, elasticidade e coesividade, nos tempos 0, 2 horas, 4 horas e 24 horas.

2.6.2 - Índice de Expansão

O coeficiente de expansão dos pães de queijo (Ce) foi calculado de acordo com a relação:

$$Ce = V2 - \frac{V1 \times 100}{V1}$$

Onde:

Ce = coeficiente de expansão (%);

V2 = volume do pão de queijo assado (cm³);

V1 = volume da massa crua, (cm³)

2.6.2 Atividade de Água (Aw)

A determinação da Aw será realizada utilizando-se o aparelho marca Texto 650, previamente calibrado com soluções saturadas de cloreto de sódio, cloreto de potássio e água deionizada.

2.7 -ANÁLISE ESTATÍSTICA

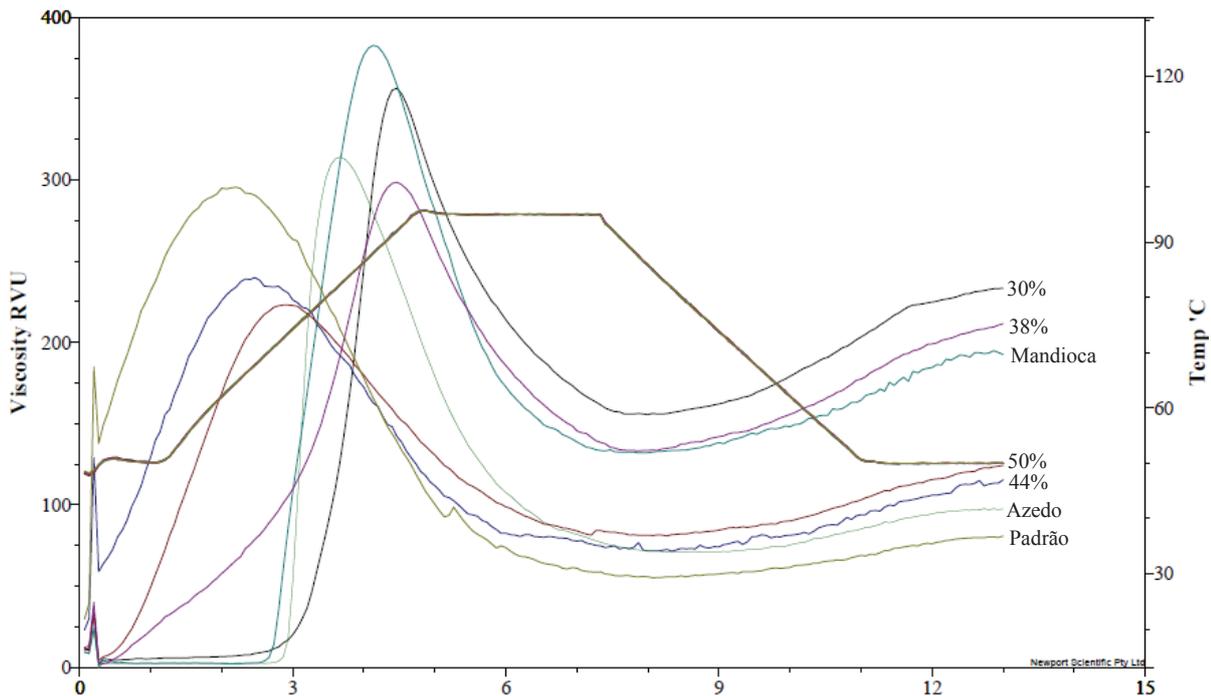
Todas as determinações analíticas serão realizadas em triplicada, a não ser quando indicado. Os resultados serão analisados com o emprego do programa Statistica 7 através da análise de variância (Anova) e nos modelos significativos as médias comparadas pelo teste de Tukey, a 95% de intervalo de confiança.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. - Propriedades de pasta e textura dos géis

A Figura 2 apresenta o perfil de gelatinização dos amidos modificados por TTBU nas diferentes umidades, do amido comercial e amidos nativos. As modificações por TTBU com umidade 44% e 50% apresentaram perfil semelhante ao amido padrão comercial. Uma vez que um dos objetivos do trabalho é a substituição do amido comercial, modificado quimicamente, por um amido modificado fisicamente, o perfil de viscosidade semelhante é um indicativo de que a substituição pode ser bem sucedida.

Figura 2 - Propriedades de pasta dos amido de mandioca, azedo, comercial e modificados por TTBU em diferentes umidades



Na Tabela 2 os parâmetros do perfil de viscosidade dos amidos modificados por TTBU demonstram a semelhança entre as modificações com 38%, 44% e 50% de umidade ao amido comercial. Além disso, estes amidos não apresentaram diferença significativa da temperatura de pasta entre o amido padrão. Ainda, as propriedades de pasta medida pelo RVA iniciam a análise na temperatura de 50 °C, com isso, observa-se que esses amidos apresentaram viscosidade a frio, sendo um indicativo de um pre-gelatinização.

Tabela 2 - Propriedades de pasta dos amido de mandioca, azedo, comercial e modificados por TTBU em diferentes umidades

Amidos ¹	Temperatura de Pasta (°C)	Pico de Viscosidade (RVU)	Quebra (RVU)	Viscosidade final (RVU)	Retrogradação (RVU)
Mandioca	69,47 ± 0,98 ^b	383,25 ± 20,50 ^a	255,06 ± 14,74 ^a	188,52 ± 10,52 ^b	60,33 ± 3,72 ^b
Azedo	71,78 ± 0,02 ^a	315,69 ± 4,54 ^b	245,33 ± 3,46 ^a	96,86 ± 1,48 ^{de}	26,50 ± 0,22 ^d
Padrão	50,07 ± 0,02 ^c	350,42 ± 42,15 ^{ab}	241,25 ± 0,58 ^a	85,06 ± 3,66 ^e	27,08 ± 1,15 ^d
30%	70,68 ± 0,92 ^{ab}	354,02 ± 13,21 ^{ab}	198,08 ± 5,49 ^b	232,44 ± 6,43 ^a	76,50 ± 2,10 ^a
38%	50,12 ± 0,07 ^c	323,41 ± 23,52 ^b	185,28 ± 18,34 ^{bc}	219,41 ± 7,25 ^a	81,28 ± 2,93 ^a
44%	50,10 ± 0,08 ^c	229,61 ± 8,95 ^c	160,89 ± 6,68 ^{cd}	109,80 ± 5,32 ^{cd}	41,08 ± 2,46 ^c
50%	50,05 ± 0,00 ^c	226,19 ± 2,70 ^c	144,34 ± 1,88 ^d	124,70 ± 0,39 ^c	42,83 ± 0,43 ^c

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey

Quando o amido é aquecido em excesso de água, seus grânulos intumescem e a organização cristalina decompõem-se, formando regiões amorfas. A ocorrência dessa desordem molecular é chamada de gelatinização, sendo a mesma definida como o aumento inicial rápido da viscosidade, que normalmente ocorre nos primeiros cinco minutos de aquecimento (WEBER, 2009). A temperatura de pasta indica a temperatura na qual a viscosidade começa a aumentar, o polvilho azedo possui a maior temperatura de pasta, observamos também que as modificações com umidade superior a 38%, 44% e 50%, obtiveram valores similares ao padrão, indicando que as amostras apresentam viscosidade a frio, como mencionado anteriormente. Isso ocorre porque esses amidos durante a modificação por TTBU sofreram um possível processo de pré gelatinização.

O pico de viscosidade está relacionado com a capacidade do amido de absorver água e consequentemente ao grau de intumescimento dos grânulos durante o aquecimento. O pico de viscosidade dos amidos modificados por TTBU diminui gradativamente com o aumento da umidade de modificação não apresentando diferença estatística entre os amidos com 30% e 38% e entre 44% e 50% de umidade

Essas alterações também foram observadas no estudo realizado por Gonçalves et.al (2009), com amido de batata doce no qual observou-se que a modificação por TTBU provoca uma alteração na estrutura molecular do amido, ocorrendo uma reorganização interna que vai alterar a viscosidade dos amidos. Com a modificação as pontes de hidrogênio são destruídas e as moléculas de amilose e amilopectina se organizam e tornam a estrutura mais estável. Tais variações evidenciaram modificações na estrutura granular interna dos amidos, tanto em áreas cristalinas como amorfas do grânulo.

Mendes, et al (2018), também reportou alterações na estrutura do amido de milho modificado por annealing (ANN), por tratamento térmico de baixa umidade (HMT) e por de extrusão. Confirmando que os métodos de modificação física do amido provocam alterações na estrutura e nas propriedades funcionais e tecnológicas do amido.

Em relação a quebra nenhuma das modificações por TTBU apresentou valores semelhantes ao amido padrão, sendo que este ficou estatisticamente igual ao amido de mandioca e azedo. Entre as modificações o amido com 44% e 50% apresentaram os menores valores de quebra. Na viscosidade final e a retrogradação o amido padrão também apresentou valores inferiores aos demais amidos, mas entre as modificações por TTBU, o amido que foi modificado com 44% de umidade obteve os menores valores, tanto de viscosidade final quanto de retrogradação, isso sugere que os dois poderão ter um comportamento semelhante, ou seja,

apresentam viscosidade a frio e a menor retrogradação, mantendo assim a qualidade do produto, pois terão uma menor perda de água.

3.2- Análise do Perfil de Textura (TPA) dos géis dos amidos

Na análise de textura dos amidos foi observado um aumento na firmeza dos géis com a modificação por TTBU, sendo que os amidos com 30% e 38% de umidade, obtiveram os maiores índices e as modificações diminuíram a firmeza conforme aumentou a umidade de tratamento. Esse fator pode ser explicado pois os amidos com maior teor de umidade (48% e 50%) apresentaram na análise de propriedades de pasta a menor viscosidade e a menor tendência a retrogradação, consequentemente perdendo assim menos água e diminuindo a firmeza do pão de queijo.

Em relação a coesividade não houve diferença significativa entre todas amostras, segundo Zavareze et.al. 2010), esse parâmetro avalia a força simulada para romper as ligações internas do gel. A adesividade aumentou significativamente com a modificação por TTBU em todas os teores de umidade, não diferindo entre si, mas apresentaram valores superiores em relação ao amido padrão. Em relação a gomosidade são estatisticamente iguais as modificações de 30% e 38%, mas apresenta valores superiores ao amido padrão, mas entre as modificações as com 44% e 50% de umidade apresentaram os menores valores, ficando mais uma vez com um perfil mais próximo do padrão. Na Tabela 3 apresentamos as texturas dos amidos modificados por TTBU em diferentes umidades, padrão, amido de mandioca e polvilho azedo.

Tabela 3 - Análise do Perfil de Textura (TPA) dos géis dos amido de mandioca, azedo, amido padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades.

Amidos ¹	Firmeza (g)	Coesividade	Adesividade	Gomosidade (g)
Mandioca	127,78 ± 19,63 ^b	0,72 ± 0,02 ^a	-4,17 ± 2,83 ^a	92,33 ± 12,37 ^b
Azedo	79,32 ± 1,28 ^d	0,63 ± 0,02 ^a	-16,81 ± 1,24 ^b	50,13 ± 0,83 ^d
Padrão	48,91 ± 4,97 ^c	0,69 ± 0,08 ^a	-18,40 ± 1,49 ^b	33,43 ± 3,24 ^c
30%	223,48 ± 14,93 ^a	0,69 ± 0,01 ^a	-44,75 ± 4,88 ^c	153,93 ± 7,14 ^a
38%	205,53 ± 8,09 ^a	0,72 ± 0,06 ^a	-48,11 ± 2,63 ^c	141,61 ± 0,41 ^a
44%	109,13 ± 3,27 ^{bc}	0,63 ± 0,01 ^a	-44,38 ± 2,63 ^c	68,97 ± 1,15 ^c
50%	87,31 ± 3,30 ^{cd}	0,63 ± 0,01 ^a	-49,33 ± 0,88 ^c	5,75 ± 2,24 ^{cd}

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey

A análise de textura dos alimentos está relacionada com a aceitabilidade dos produtos na qual a firmeza está diretamente relacionada com a força aplicada durante a mastigação. O amido com a modificação de 38% de umidade possui a maior retrogradação, o que comprovamos através da análise de RVA dos amidos e por isso consequentemente possui a maior firmeza, isso se explica pois a amilose retrograda rapidamente, caracterizada pela formação de regiões cristalinas em função da associação das ramificações de cadeias curtas ocorrendo a perda de elasticidade da massa de pão de queijo (DENARDIN, SILVA, 2009; REIS, 2015).

3.3 - Poder de Inchamento e Solubilidade

O amido quando é aquecido em excesso de água, acima da temperatura vítrea, a estrutura cristalina é rompida devido ao rompimento das pontes de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina. Isso causa um aumento do tamanho dos grânulos devido ao inchamento e também ocorre parcial solubilização

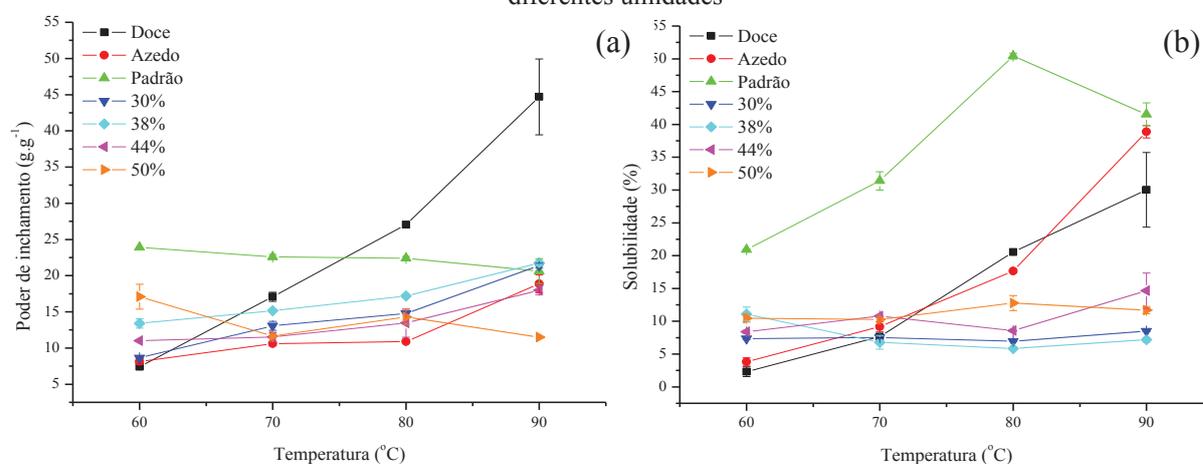
(MATSUGUMA, 2006). O poder de inchamento indica a habilidade do amido em hidratar em condições específicas de cozimento. Também o poder de inchamento e a solubilidade fornecem a interação entre as cadeias de amido dentro das zonas cristalinas e amorfas (GUEREIRO, 2002).

Os amidos apresentaram um aumento gradativo do inchamento do grânulo com o aumento da temperatura, sendo o amido de mandioca apresentou um aumento mais elevado em relação aos outros (Figura 2). A diminuição do poder de inchamento dos amidos modificados por TTBU em relação ao amido nativo (amido de mandioca) indica que durante a modificação do amido ocorre uma reorganização das moléculas a água tem mais dificuldade de penetrar na molécula de amido (ZAVAREZE et. al.2010). Enquanto isso o amido modificado padrão apresenta um comportamento diferente dos demais no qual ocorreu um leve declínio, ou seja, praticamente não absorveu água para o grânulo, o que também comprova que esse amido teve suas moléculas reorganizadas impedindo a entrada da água. Segundo Arns et al. (2015) o TTBU atribui ao amido o rearranjo das forças internas que reduz o poder de inchamento.

Na Figura 2b são apresentados os dados referentes a solubilidade, observando que as modificações por TTBU ocasionou a diminuição da solubilidade, pois conforme aumentou a temperatura o amido de mandioca aumentou a solubilidade e com os amidos modificados por TTBU a solubilidade permaneceu constante independente da umidade. Esse fator ocorre justamente porque os amidos modificados por TTBU sofrem uma limitação na hidratação e consequentemente na sua solubilidade, devido, novamente, pela reorganização das suas moléculas. Zavareze et.al.(2010) também verificou que a solubilidade diminui com o aumento da umidade utilizada nos amidos. Segundo este autor a redução da solubilidade do amido por TTBU indica que houve um fortalecimento das ligações e um aumento nas interações entre moléculas de amilose e amilopectina impedindo as mesmas de lixiviar-se.

Gunaratne e Hoover (2002) avaliaram o efeito do TTBU em amido de batata, e observou-se uma redução no poder de inchamento do amido modificado quando comparado com o amido nativo. De acordo com estes autores, a reorganização molecular das cadeias de amilose e amilopectina são responsáveis pela baixa capacidade dos grânulos em absorver água e inchar. A figura 3a e 3b apresentam o poder de inchamento e a solubilidade do amido de mandioca, polvilho azedo, amido padrão e amidos modificados por TTBU nas diferentes umidades.

Figura 3 - Poder de inchamento (a) e solubilidade (b) dos amidos padrão e modificados por TTBU em diferentes umidades



3.4 - Análise Termogravimétrica (TG)

Na análise termogravimétrica observamos que o amido padrão apresenta um comportamento diferenciado com temperatura de pico, altura do pico, área do pico e

temperatura inicial e final menores do que os outros amidos (Figura 3). Esse fator se deve provavelmente por ele ter sofrido uma modificação química, alterando suas características. Os amidos modificados fisicamente por TTBU e o amido de mandioca apresentaram valores bem semelhantes entre si. Porém o amido modificado por TTBU com 50% apresenta a perda de água um pouco superior aos outros isso se explica pois este amido possuía o maior teor de umidade que era de 11,05 enquanto que nos demais a umidade era de 10,05(30%), 8,92 (38%), 10,52 (44%).

Figura 3- Análise Termogravimétrica do amido padrão, amido modificados por TTBU e amido de mandioca

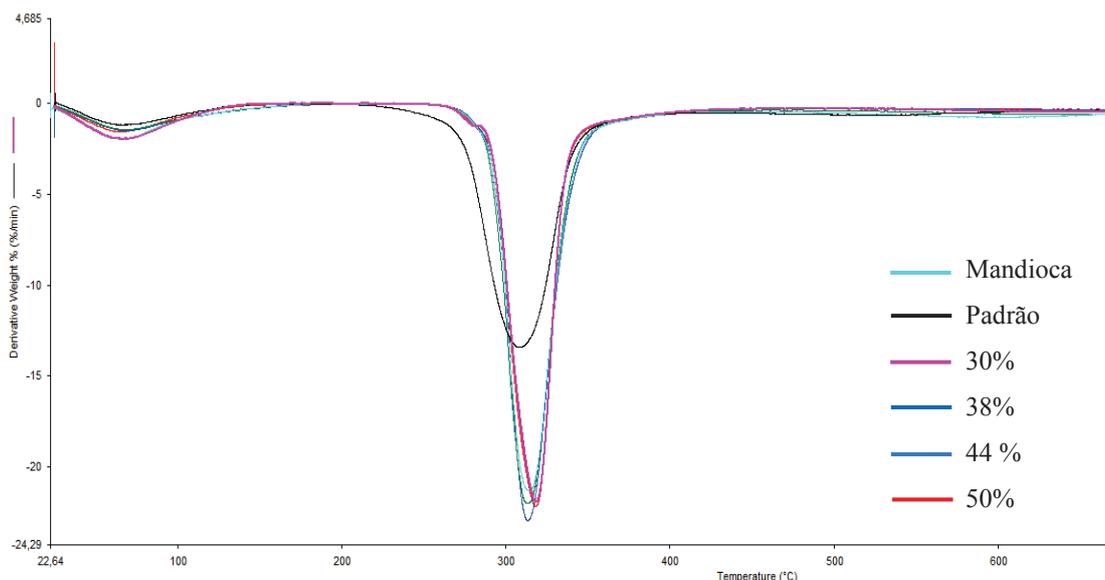


Tabela 3- Análise Termogravimétrica (TGA) do amido padrão, amido modificado por TTBU e do amido de mandioca.

Amido	Temp.do Pico (°C)	Altura do Pico (%/min)	Área do Pico (%)	Temp. Inicial (°C)	Temp. Final (°C)
Mandioca	318,46	21,76	64,97	292,72	335,92
Padrão	308,85	13,05	61,72	276,98	338,07
30%	317,94	21,94	66,00	292,18	335,97
38%	313,52	22,8	66,45	293,59	338,00
44%	312,87	21,87	65,48	291,98	337,81
50%	314,64	21,09	62,81	293,37	338,39

Todos os amidos apresentam duas etapas de perda de massa, a primeira antes dos 100°C, o que caracteriza uma fase exotérmica referente à perda de umidade, a segunda etapa em torno de 300-350°C, também exotérmica, que se refere à decomposição térmica do amido. Estes resultados são condizentes em parte com Silva et al. (2012), em estudo que observou pela de análise termogravimétrica do amido de mandioca, que ocorreram três eventos: na primeira etapa perda de massa e desidratação, seguido de duas etapas de decomposição. A perda de massa representa

a perda de umidade das féculas, sendo representada por um pico exotérmico, enquanto que a decomposição térmica da amilose e da amilopectina é associada a dois estágios, no primeiro evento exotérmico o autor atribui a maior perda de massa na ordem de 72,23- 75,08%, relacionando esta perda à degradação do amido e o segundo pico exotérmico é atribuído à oxidação do material orgânico parcialmente decomposto.

Observamos que o amido modificado com 38% e com 44% de umidade apresentaram um deslocamento do pico de degradação, iniciando a fusão antes dos demais. As curvas de degradação (TGA) realizadas por Guinesi et al. (2006) demonstram a segunda perda de massa para o amido de mandioca entre 308-374°C e equivalente a 66,8%. Lawal et al. (2005) atribuiu a desintegração dos grânulos de amido a altas temperaturas com a quebra de algumas ligações da amilopectina. Segundo Agarwall et al. (1997).

As modificações por TTBU ocasionaram uma diminuição na área do pico esse fator pode estar relacionado com a menor perda de massa que ocorreu nesses amidos. Dariva et.al. (2017), também foi constatou que as modificações dos amidos causam redução na quantidade de água dos mesmos.

3.5 – Propriedades Térmicas

A análise de propriedades térmicas dos amidos padrão, polvilho azedo, amido de mandioca e dos amidos modificados com diferentes umidades esta apresentada na Tabela 4. O amido padrão apresentou valores maiores em relação aos outros em quase todas as propriedades térmicas. No entanto, a entalpia foi inferior aos amidos modificados por TTBU com 30% e 38% de umidade, o que significa que utilizou menos energia durante esse processo. Isso sugere que esse amido sofreu um processo de pre gelatinização durante a modificação química a qual foi submetido. Observou-se um aumento nas temperaturas de gelatinização dos amidos após a modificação utilizando 30 e 38% de umidade. Além disso ocorreu uma diminuição gradativa na entalpia de gelatinização.

Tabela 4- Propriedades térmicas dos amidos padrão, polvilho azedo, amido de mandioca e dos amidos modificados por TTBU em diferentes umidades.

Amido	To (°C)	Tp (°C)	Te (°C)	Entalpia (J/g)
Mandioca	61,61	70,23	78,31	8,20
Padrão	86,29	87,50	89,07	0,46
30%	72,63	78,44	82,51	1,08
38%	76,07	77,74	80,46	0,62
44%	-	-	-	-
50%	-	-	-	-

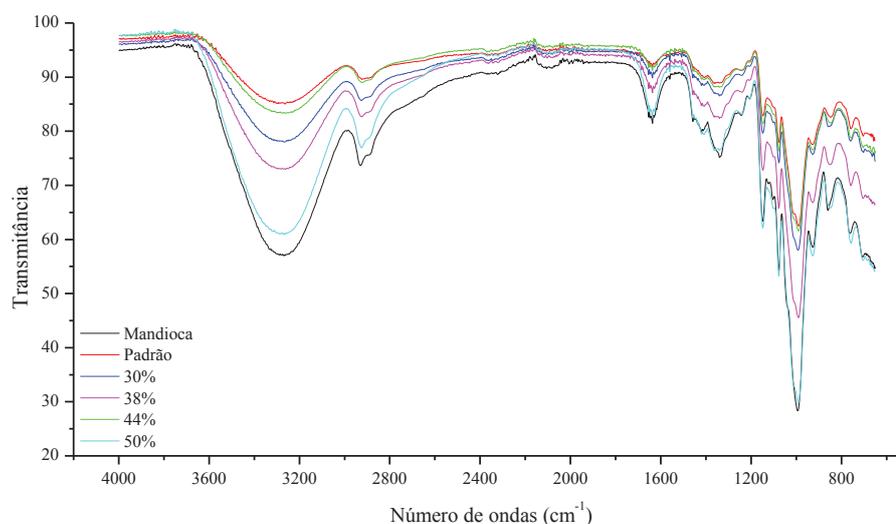
As modificações com 44% e 50% de umidade não apresentam valores nas propriedades térmicas, isso significa que durante o processo de modificação física já ocorreu a gelatinização, esse fator se explica pelo alto teor de umidade utilizado. Foi possível observar esse fator porque a calorimetria exploratória diferencial (DSC) segundo Franco et, al (2010), mede eventos endotérmicos e exotérmicos, ou seja, quando ocorre uma liberação de calor ou uma retenção de calor, como estamos analisando amidos sabemos que os mesmos absorvem o calor que é fornecido durante o processo de gelatinização.

Franco et, al (2010), ao avaliar os efeitos do ácido lático e radiação UV sobre as características físico-químicas e estruturais de amidos de mandioca e milho, não observou diferenças significativas nas propriedades térmicas, determinadas em DSC, entre os amidos nativos e modificados.

3.6 - Espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O amido padrão e os amidos modificados nas diferentes umidades foram caracterizadas através da análise de seus principais grupamentos funcionais, por espectroscopia de infravermelho (FTIR), conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - FTIR do amido de mandioca, amido modificado padrão e os amidos modificados por TTBU com as umidades de 30%, 38%, 44% e 50%.



A análise das amostras de amido de mandioca, amido modificado padrão e amido modificado por TTBU nas umidades de 30%, 38%, 44% e 50%, apresentaram região de estiramento axial, $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, sendo que bandas fortes nesta região indicam a presença do grupo --OH , --NH e CH . Observamos que esta banda é bem mais forte no amido de mandioca e no amido modificado com 50% de umidade. O amido modifica com 44% de umidade apresenta uma banda menor nesta frequência ficando mais semelhante ao amido padrão. Bandas intensas em torno de 2900 cm^{-1} aparecem em todos os espectros de compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento C--H .

Em relação a análise de FTIR podemos concluir que apesar de pequenas diferenças entre os amidos, os mesmos apresentam estrutura química semelhante, ou seja, a modificação realizada no amido não alterou a mesma. Além disso, o amido modificado padrão que foi submetido a uma modificação química, não apresentou novas bandas, obtendo um perfil semelhante aos demais amidos, indicando que a modificação química não foi muito intensa. Fator esse recomendado aos amidos modificados quimicamente, para serem considerados de grau alimentício, pois essas modificações apenas devem alterar suas características como viscosidade a frio e menor retrogradação e não sua composição química.

O mesmo comportamento dos amidos foi observado por Silva (2016), que avaliou as características de amidos modificados por diferentes métodos disponíveis no mercado brasileiro. Este estudo constatou que os amidos nativos e modificados apresentaram a mesma estrutura química, apenas o que diferenciou provavelmente foi o amido modificado por oxidação que apresentou uma banda em torno de 1730 cm^{-1} , que foi atribuído a presença de

reagentes ou de compostos de degradação, resultantes do tratamento químico sofrida por este amido.

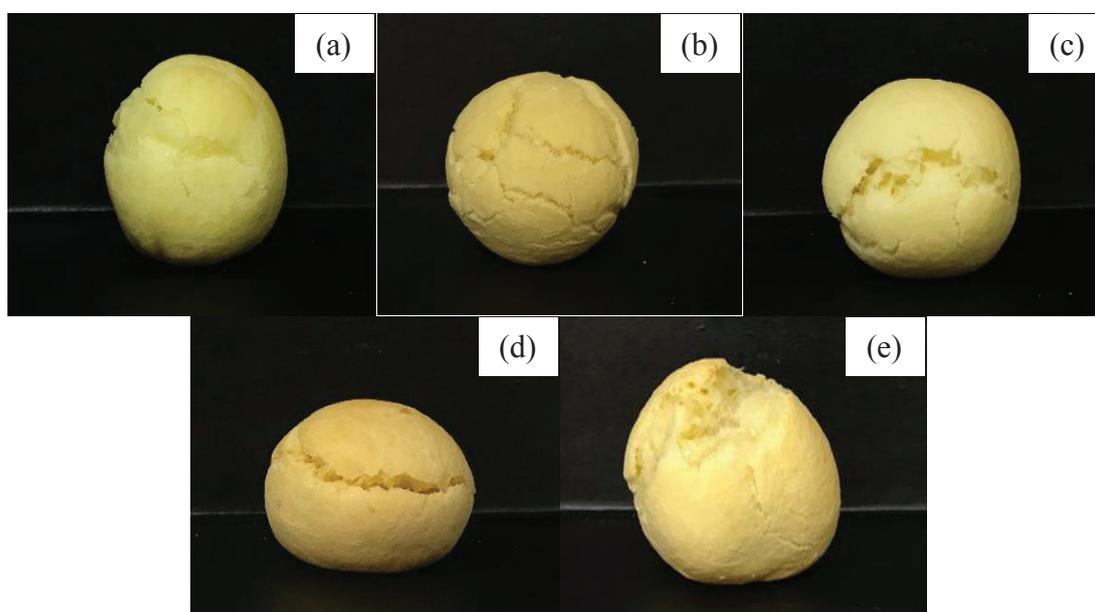
3.7 – Avaliação macroscópica dos pães de queijo

Na comparação dos pães de queijo elaborados com todos os amidos modificados por TTBU nas diferentes umidades com o amido padrão, observamos que o pão de queijo elaborado como amido modificado com 44% de umidade obteve mais características semelhantes ao amido padrão. Uma dessas características foi a viscosidade a frio que foi apresentada pela modificação com 44% e 50%, que observamos na análise de propriedades de pasta. Também apresentou menor tendência a retrogradação o que influenciou na diminuição da firmeza do produto final, apresentando assim um pão de queijo de melhor qualidade por mais tempo.

Esse mesmo pão de queijo com 44% de umidade apresentou um índice de expansão superior aos demais, inclusive ao elaborado com amido padrão, isso se explica pela baixa viscosidade que provoca uma redução na força exercida pela massa durante o processo de crescimento. Na figura 5 apresentamos os pães de queijo elaborados com amido padrão e com os amidos modificados nas umidades de 30%, 38%, 44% e 50%.

Essas características de maior índice de expansão e menor firmeza fazem parte de um produto de melhor qualidade, pois o mesmo será mais aerado e macio, portanto terá uma boa aceitabilidade.

Figura 5 - Pães de queijo elaborados com amido comercial (a), e modificados por TTBU nas umidades de 30% (b), 38% (c), 44% (d) e 50% (e)



3.8 - Índice de Expansão

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das características físicas dos pães de queijo elaborados com amido modificado fisicamente por TTBU em diferentes umidades e amido padrão, nesta tabela estão descritos os valores referentes ao índice de expansão dos pães de queijo.

Tabela 5 - Índice de Expansão dos Pães de queijo elaborados com amido comercial e modificados por TTBU em diferentes umidades

Modificação	Índice de Expansão
Padrão	31,60 ± 5,43 ^{ab}
30 %	29,64 ± 10,63 ^{ab}
38 %	20,72 ± 2,14 ^b
44 %	43,70 ± 7,48 ^a
50 %	25,66 ± 1,19 ^{ab}

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey

O pão de queijo elaborado com amido modificado com 44% de umidade apresentou valores estatisticamente diferentes em relação ao índice de expansão, inclusive em relação ao pão de queijo preparado com o amido padrão, isso significa que essa modificação proporcionou a massa do pão de queijo um crescimento maior obtendo assim um produto final de melhor qualidade.

Segundo Santos (2006), o poder de expansão é um dos fatores mais importantes para a qualidade do pão de queijo, pois a expansão faz com que o miolo fique muito mais areado, leve, e, esponjoso. O índice de expansão do amido de mandioca, tanto do nativo ou modificado, é fator determinante para o seu uso na produção de pães de queijo, porque o mesmo não leva fermento na formulação, sendo o amido o responsável pelo “crescimento” do produto durante sua elaboração. Sendo assim este índice fundamental na qualidade do produto final, já que a pouca expansão no forno deixa a massa pesada e com textura de difícil mastigação.

Bertolini et al. (2001) atribuíram a expansão à pressão exercida pelo vapor de água, e a baixa viscosidade da massa, que reduz a força necessária para expandir as bolhas de massa. Esse mesmo autor salienta que a expansão ou aeração da massa de amido de mandioca se inicia logo após a temperatura de gelatinização, enquanto que a perda de peso dessas massas se eleva acentuadamente devido à perda de água por evaporação. Conseguimos observar nos pães de queijo que o com 44% que apresentou a menor viscosidade final foi o que obteve o maior índice de expansão, confirmando assim que nesse caso ocorreu menor resistência ao crescimento da massa do pão de queijo.

Fan, Mitchel e Blanshard (1999) propuseram um modelo de expansão da massa quando colocada no forno, onde verificaram estágios do crescimento das bolhas no fluido viscoso a medida que a viscosidade aumenta. Isso ocorre devido a desidratação da massa, a correspondente pressão interna da bolha aumenta drasticamente e isso dá origem a maiores tensões de tração na superfície celular, o que resulta na ruptura das células ao final do crescimento no forno.

Neste estudo acima comprovou-se que os amidos acetilados pré-gelatinizados têm pouca capacidade de expansão, porém grande capacidade de absorver água, formando assim géis mais viscosos e compactos. Já os amidos nativos de mandioca têm maior poder de expansão, porém pouca capacidade de retenção de água em temperatura ambiente. Industrialmente, quando usado somente amido nativo de mandioca o produto tende a ter pouco crescimento devido à pouca água disponível, devido à baixa absorção, para ser transformada em vapor e inflar as bolsas formadas pelo gel.

3.9 - Atividade de Água

Na Tabela 6 apresentamos os resultados de atividade de água (A_w) dos pães de queijo preparados com amidos padrão e modificados por TTBU com as umidades de 30%, 38%, 44% e 50%.

Tabela 6 - Atividade de Água (A_w) dos Pães de queijo elaborados com amido comercial e modificados por TTBU em diferentes umidades

Amidos	A_w
Padrão	0,884 ± 0,003 ^a
30 %	0,875 ± 0,007 ^a
38 %	0,905 ± 0,004 ^a
44 %	0,882 ± 0,007 ^a
50 %	0,889 ± 0,002 ^a

¹Letras distintas na coluna, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey

Os pães de queijo elaborados com amido padrão e com as diferentes modificações apresentaram valores de atividade de água estatisticamente iguais. Sendo que a atividade de água (A_w) é descrita como a relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o alimento e a pressão de vapor de água pura, isso a uma mesma temperatura, esta relação expressa o teor de água livre no alimento. Essa análise nos permite avaliar a disponibilidade de água livre que está à disposição para diversas reações, sendo este um dos mais importantes parâmetros na conservação dos alimentos.

Segundo Silliker, et al, 1998, muitos microrganismos tem o desenvolvimento rápido quando a atividade de água apresenta níveis no intervalo de 0,995 à 0,980, abaixo de 0,980 a taxa de crescimento e a população estacionária decrescem, estes valores de (A_w) permitem o crescimento de bactérias patogênicas e microrganismos deteriorantes, com exceção de halofílicos e xerofílicos extremos (SILLIKER et al., 1980). Sendo que todos os pães de queijo apresentam atividade de água inferior a esses padrões, isso caracteriza um produto com maior tempo de conservação.

3.10 – Textura

A firmeza e a mastigabilidade dos pães de queijo elaborados com as modificações apresentou um aumento gradual de firmeza com o tempo de armazenamento. O pão de queijo elaborado com a modificação de 44% de umidade manteve a firmeza até as 4 horas de armazenamento o qual foi semelhante ao pão de queijo elaborado com o amido padrão. Isso significa que esses dois pães de queijo apresentam menor tendência a retrogradação, comprovada na análise de propriedade de pasta (Tabela 7), mantendo assim a qualidade durante o armazenamento. Esse fator é importante pois o pão de queijo é um produto de consumo rápido e normalmente isso ocorre nas primeiras horas após sua elaboração, não ultrapassando 24 horas do seu preparo.

Tabela 7 - Qualidade tecnológica dos pães de queijo elaborados com a amido modificado por TTBU em diferentes umidades

Amidos	Tempo de armazenamento (h)			
	0	2	4	24
Firmeza (g)				
Padrão	1595,99 ± 11,37 ^{dB}	1182,25 ± 107,79 ^{dC}	1196,23 ± 101,22 ^{eC}	3124,08 ± 54,67 ^{cA}
30%	2184,75 ± 152,59 ^{cdB}	2438,92 ± 330,65 ^{cb}	3353,95 ± 466,13 ^{cb}	6720,09 ± 801,85 ^{ba}
38%	2893,10 ± 97,08 ^{bd}	3772,58 ± 78,88 ^{bc}	4723,44 ± 290,83 ^{bb}	10745,68 ± 425,67 ^{ba}
44%	2256,08 ± 141,24 ^{cb}	2166,84 ± 71,05 ^{cb}	2119,46 ± 248,36 ^{dB}	5956,15 ± 39,55 ^{ba}
50%	4279,36 ± 463,15 ^{ad}	7602,82 ± 267,18 ^{ac}	9341,15 ± 351,36 ^{ab}	11925,57 ± 699,99 ^{aa}
Fracturabilidade (g)				
Padrão	984,11 ± 331,93 ^b	nd	nd	nd
30%	1298,62 ± 316,16 ^b	nd	nd	nd
38%	1532,13 ± 108,25 ^{ab}	nd	nd	nd
44%	2156,42 ± 46,12 ^a	nd	nd	nd
50%	1692,08 ± 438,46 ^{ab}	nd	nd	nd
Coesividade				
Padrão	0,41 ± 0,02 ^{bB}	0,66 ± 0,02 ^{aA}	0,69 ± 0,01 ^{aA}	0,66 ± 0,02 ^{aA}
30%	0,46 ± 0,02 ^{aB}	0,61 ± 0,02 ^{abA}	0,66 ± 0,02 ^{aA}	0,63 ± 0,03 ^{abA}
38%	0,49 ± 0,01 ^{ad}	0,60 ± 0,02 ^{abB}	0,66 ± 0,01 ^{aA}	0,55 ± 0,03 ^{cC}
44%	0,35 ± 0,00 ^{cb}	0,55 ± 0,06 ^{ba}	0,64 ± 0,04 ^{abA}	0,64 ± 0,01 ^{aA}
50%	0,48 ± 0,01 ^{ac}	0,56 ± 0,01 ^{bb}	0,60 ± 0,01 ^{ba}	0,58 ± 0,02 ^{bcAB}
Mastigabilidade				
Padrão	519,74 ± 30,62 ^{dC}	681,07 ± 48,57 ^{dB}	724,35 ± 69,66 ^{dB}	1902,03 ± 81,32 ^{aa}
30%	805,41 ± 52,21 ^{cC}	1247,74 ± 219,39 ^{cbC}	1909,80 ± 217,49 ^{cb}	3813,37 ± 512,33 ^{ba}
38%	1229,19 ± 24,94 ^{bd}	1952,93 ± 45,13 ^{bc}	2740,49 ± 197,15 ^{bb}	5388,61 ± 464,71 ^{aa}
44%	595,62 ± 37,10 ^{cdA}	1002,61 ± 133,46 ^{cdB}	1157,00 ± 131,80 ^{dB}	3400,61 ± 145,85 ^{ba}
50%	1723,27 ± 179,87 ^{ad}	3681,87 ± 215,77 ^{ac}	4975,14 ± 197,62 ^{ab}	6092,71 ± 186,63 ^{aa}

¹Letras distintas, minúsculas na coluna e maiúsculas na coluna, para cada parâmetro, diferem estatisticamente ($p \leq 0.05$) pelo teste Tukey. nd: não detectado.

Em relação a mastigabilidade no tempo zero confirmamos que o pão de queijo com amido padrão e com a modificação de 44% de umidade são muito semelhantes e demonstram serem mais macias do as demais amostras

Ainda, é possível observar que a fractabilidade de todos os pães de queijo foi apenas mensurada no tempo zero. Isso significa que os pães de queijo, independente do amido utilizado perderam a crocância logo no início da vida de prateleira, explicamos esse fator pelo aumento da retrogradação dos amidos com diminuição da temperatura e aumento do tempo de armazenamento, a retrogradação do amido ocorre quando o gel de amido é resfriado, tornando-se mais opaco (menos transparente) e é acompanhado de perda da água e da formação de rachaduras no gel.

4 – CONCLUSÃO

As modificações dos amidos por TTBU com diferentes umidades alteraram as propriedades de pasta, ou seja, os amidos com umidades acima de 38% apresentaram viscosidade a frio e menor retrogradação, também em relação a elaboração do pão de queijo aumentaram os índices de expansão e devido a diminuição da viscosidade dos mesmos.

As modificações de 44% e 50% apresentaram valores de firmeza menores do que as outras modificações, sendo mais próximas do amido padrão, o que se explica pois esses amidos obtiveram menor tendência a retrogradação, ou seja, perderam menos água. Esse fator podemos comprovar através da análise de propriedade de pasta dos mesmos, mantendo assim a qualidade durante o armazenamento.

Outro fator determinante foi que o pão de queijo elaborado com amido modificado com 44% de umidade apresentou o maior índice de expansão entre todos os amidos testados. Além disso, em relação a firmeza e mastigabilidade os pães de queijo elaborados com as outras modificações apresentaram um aumento gradual de firmeza com o tempo de armazenamento, mas o pão de queijo elaborado com a modificação de 44% de umidade manteve a firmeza até as 4 horas de armazenamento, comportamento semelhante ao pão de queijo elaborado com o amido padrão.

6 - REFERÊNCIAS

ARNS, B. et al. Impact of heat-moisture treatment on rice starch, applied directly in grain paddy rice or in isolated starch. **LWT - Food Science and Technology**. 2015.

BEMILLER, J.N. Carbohydrate Analyses. **Food Analyses**. Pag. 333-360. 2010.

BERTOLINI, A.C.; MESTRES, C.; LOUDIN, D.; VALLE, G.D.; COLONNA, P. **Relationship between thermomechanical properties and baking expansion of sour cassava starch (Polvilho azedo)**. Journal of Science and Food Agricultural, v.81, p. 429-435. 2001.

DARIVA, R.C. **Propriedades Tecnológicas e Reológicas de Formulações de Pães de Queijo com Amidos Nativos e Modificados**. 105 fl, URI Erechim, 2017.

FRANCO, C.M.L.; OGAVA, C.; ROBACHINI, T.; ROCHA, T.S.; CEREDO, M.P.; JAYLEN, L. Effect of Lactec Acid and UV Irradiation on the Cassava and Corn Starches. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 2010.

GONÇALVES, M.F.V.; SARMENTO, S.B.S.; DIAS, C.T.S.; MARQUEZINI, N. Tratamento térmico do amido de batata-doce (*Ipomoea batatas L.*) sob baixa umidade em micro-ondas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(2): 270-276, abr.-jun. 2009.

MATSUGUMA, S. L. **Caracterização do amido de mandioca-salsa (Arracacia xanthorrhiza) nativo e modificado por oxidação**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

MENDES, M.P., et al. "Effect of individual and combined physical treatments on the properties of corn starch. **Acta Scientiarum. Technology**, vol. 40, no. 1, 2018. *Gale Academic OneFile*, Austrália, 2015.

REIS, Núria. 2014. 116f. **Desenvolvimento de um mix para pão sem glúten: efeito do amido de arroz nativo e modificado nas propriedades reológicas e de textura**. Dissertação (Mestre em Empreendedorismo e Inovação na Indústria Alimentar) - Instituto politécnico de Viana do Castelo. Argentina. 2015.

ROSA, P.T.; FLORES, S.H. Desenvolvimento de Pré-Mistura de Pão de queijo com fibra de soja – Fibrarich. **Alimentos Nutrição**. Araraquara, v. 22, n. 1, p. 121-127, jan./mar. 2011.

SILVA, G.O.; TAKIZAWA, F.F.; PEDROSO, R.A.; FRANCO, C.M.L.; LEONEL, M.; SARMENTO, S.B.S.; DEMIATE, I.M. Características Físico-Químicas de Amidos Modificados de Grau Alimentício Comercializados no Brasil. **Ciência Tecnologia. Alimentos**, Campinas, jan.-mar. 2006.

SILVA, W.M.F.; VILLANOVA, F.A.; PINTO, V.Z.; ZAVAREZA, R. E.; DIAS, A.R.G. Tratamento Térmico com Baixa Umidade Aplicado no Arroz em Casca: Efeitos nas Propriedades do Amido. Engenharia Agrônoma, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos - DCTA – FAEM - UFPel. 2016.

SILVA, W.M.F.; **Impacto do tratamento térmico com baixa umidade no arroz em casca sobre as qualidades tecnológicas, digestibilidade do amido e peso molecular de proteínas.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

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