



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

THAYNÁ HABECK LÚCIO SILVA

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E  
QUÍMICAS DE PÃES DURANTE O ASSAMENTO**

FLORIANÓPOLIS

2020



Thayná Habeck Lúcio Silva

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E  
QUÍMICAS DE PÃES DURANTE O ASSAMENTO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

FLORIANÓPOLIS

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Thayná Habeck Lúcio  
Determinação experimental das propriedades físicas e químicas de pães durante o assamento / Thayná Habeck Lúcio Silva; orientador, Bruno Augusto Mattar Carciofi, 2020.  
80 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Cinética de Escurecimento. 3. Cavidade Controlada. 4. Hidroximetilfurfural. I. Carciofi, Bruno Augusto Mattar. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

Thayná Habeck Lúcio Silva

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E  
QUÍMICAS DE PÃES DURANTE O ASSAMENTO

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi - presidente - UFSC

Prof. Dr. Pedro Luiz Manique Barreto - membro externo - UFSC

Prof. Dr. Marco Di Luccio - membro interno - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

---

Profa. Sandra Regina Salvador Ferreira, Dra.  
Coordenadora do Programa

---

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi  
Orientador(a)

Florianópolis, 2020.



Dedico este trabalho aos meus pais Lorena e Inaldo, ao meu irmão Thomas (*In memoriam*) e às minhas sobrinhas Nicolly e Maria Isadora.





## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por me dar força, coragem e discernimento para correr atrás dos meus objetivos.

Aos meus pais Lorena e Inaldo por seu amor incondicional e infinito apoio. Tudo que sou e que faço vem de vocês, e é por vocês. Ao meu irmão Thomas, que em sua breve vida me ensinou mais do que qualquer um a força da persistência. Às minhas sobrinhas Nicolly e Isadora, simplesmente por existirem e me permitirem sentir tamanho amor. Aos meus avós e tios pelo apoio, carinho e auxílio, estando lá sempre que eu preciso. Por vocês aprendi a ser resiliente e buscar sempre um futuro melhor.

Ao meu marido João Pedro por estar ao meu lado em todos os momentos mais marcantes da minha vida. Por seu companheirismo e amor. Por ter sempre essa leveza que espírito que me acalma nos dias ruins, como uma brisa fria no verão. À minha sogra Conceição e minha cunhada Ana, por me acolherem como uma filha e irmã, dando sempre apoio e carinho.

Ao meu orientador Bruno Augusto Mattar Carciofi pelas inúmeras contribuições e conhecimentos transmitidos. Por me apoiar e acreditar no meu trabalho, estando sempre disponível para ouvir ideias e discutir conceitos. És um excelente educador e pesquisador e um orientador ímpar. Será sempre um exemplo na minha trajetória profissional.

À todos os meus amigos pelo suporte emocional, e por mesmo longe estarem sempre disponíveis para me ouvir e aconselhar. A todos os meus amigos da UFRPE pela parceria e companheirismo. Em especial à Bruna, Rafaela, Breno, Eugênia e Nayá por me proporcionarem as melhores risadas. À Anderson, Thairis e Thuany por serem um pedaço de casa em Florianópolis, estando sempre presentes alegrando meu dia a dia.

À todos os colegas do Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI), por proporcionarem um ambiente de trabalho tão descontraído e agradável, estando sempre dispostos a ajudar. Em especial ao Ricardo, a Ana Augusta, e o Melchor, pela imensa contribuição neste trabalho, compartilhando comigo suas experiências e conhecimentos.

À Professora Ana Carolina de Oliveira Costa e todos do Laboratório de química de alimentos do PPGCAL, que me receberam muito bem. Em especial ao Luciano e ao Fábio, pela parceria e ajuda.

Aos membros da Banca por disporem do seu tempo para avaliação deste trabalho.

Ao Programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos da UFSC e a CAPES pela oportunidade e apoio financeiro.



*“ Seja sempre a melhor versão de si mesmo, e não a segunda melhor versão de outra pessoa. ”*

(Judy Garland)



## RESUMO

O assamento é um processo complexo que envolve transferência simultânea de calor e massa ao mesmo tempo que ocorrem reações químicas e transformações estruturais. As principais alterações são a desnaturação das proteínas do glúten, a gelatinização do amido, a produção de cor e aromas, aumento de volume da massa, formação de crosta e perda de peso. O objetivo deste estudo foi construir uma cavidade finamente controlada para medir as mudanças físicas do pão durante o cozimento e correlacionar as variáveis de processo, as propriedades físicas do pão ao longo do assamento e a formação de Hidroximetilfurfural (HMF). Mediu-se a evolução temporal de temperatura, umidade, perda de peso, volume, porosidade, estrutura do miolo, mudança de cor e formação de HMF. O sistema experimental proposto apresentou simetria longitudinal, garantindo um maior controle das alterações sofridas pelo pão. A temperatura na região central da cavidade mostrou-se levemente superior à temperatura do *setpoint* do controlador (entre 5 e 6 °C). Os pães sofreram uma perda de 11, 15 e 17% de umidade nas condições de 180, 200 e 220 °C, respectivamente. A perda de umidade ocorreu apenas na crosta, enquanto que no centro, houve um ganho de até 4,2% na concentração de água, na condição de 200 °C, evidenciando o fenômeno de evaporação-condensação no meio poroso. A expansão volumétrica no assamento foi mais expressiva nos pães submetidos a temperaturas mais baixas. Sendo 27,6; 23,3 e 23,5% para as condições de 180, 200 e 220°C, respectivamente. Constatou-se que a evolução da cor apresenta um perfil sigmoide para todos os parâmetros do espaço CIE L\*a\*b\*. O modelo proposto foi eficaz para descrever a evolução dos parâmetros de cor em função da temperatura, apresentando um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior à 0,9 e valores de RMSE relativamente baixos considerando a amplitude dos dados destes parâmetros. Foi possível obter uma correlação satisfatória entre a quantidade de HMF e os parâmetros de cor da crosta, constatando que a concentração de HMF evolui linearmente ( $R^2 = 0,96$ ) com o decaimento da intensidade da cor amarela.

**Palavras-chave:** Cinética de escurecimento, cavidade controlada, hidroximetilfurfural, expansão volumétrica, estrutura do miolo.



## ABSTRACT

Baking is a complex process that involves simultaneous heat and mass transfer at the same time as chemical reactions and structural transformations occur. The main changes are the denaturation of the gluten proteins, gelatinization of the starch, production of color and flavors, increase in the volume of the dough, crust formation and weight loss. The aim of this study was to build a finely controlled cavity to measure the physical changes in bread during baking and to correlate the process variables, the physical properties of the bread throughout baking and the formation of Hydroxymethylfurfural (HMF). The temporal evolution of temperature, moisture, weight loss, volume, porosity, crumb structure, color change and HMF formation were measured. The proposed experimental system showed longitudinal symmetry, ensuring greater control of the changes of the bread. The temperature in the central region of the cavity was slightly higher than the *setpoint* temperature of the controller (between 5 and 6 ° C). The bread suffered a loss of 11, 15 and 17% of moisture in the conditions of 180, 200 and 220 ° C, respectively. The loss occurred only in the crust, while in the center, there was a gain of up to 4.2% in the water concentration, in the condition of 200 °C, showing the phenomenon of evaporation-condensation in the porous medium. The volumetric expansion in the baking was more expressive in breads submitted to lower temperatures. Being 27.6; 23.3 and 23.5% for conditions of 180, 200 and 220 ° C, respectively. It was found that the color evolution presents a sigmoid profile for all parameters of the CIE L\*a\*b\* color space. The proposed model was effective in describing the evolution of color parameters as a function of temperature, presenting a determination coefficient ( $R^2$ ) greater than 0.9 and relatively low Root-mean-square error (RMSE) values considering the amplitude of data for these parameters. It was possible to obtain a satisfactory correlation between the HMF content and the color parameters of the crust, noting that the HMF concentration evolves linearly ( $R^2 = 0.96$ ) with the decay of the yellow color intensity.

**Keywords:** Browning kinetics, controlled cavity, hydroxymethylfurfural, volumetric expansion, crumb structure.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Componentes do grânulo de amido. (A) Amilose; (B) Amilopectina; (C) Grânulo de Amido .....	34
Figura 2. Estrutura das gliadinas e gluteninas, responsáveis pela formação do Glúten. ....	34
Figura 3. Modelo mecanicista da formação de compostos $\alpha$ -dicarbonil a partir da glicose na reação de Maillard e na caramelização. Glc: glicose; Fru: frutose; 1,2-D: 1,2-enediol; AA: aminoácidos totais; AP: produto Amadori; 1-DG: 1- desoxiglucosona; 3-DG: 3-desoxiglucosona; 3,4-didesoxiglucosona; G: glucosona; GO: glioxal; MG: metilglioxal; DA: diacetil; HMF: 5-hidroximetil-2-furfural; Int: intermediário indeterminado; P: produtos.....	42
Figura 4. Esquema das resistências da mufla. ....	44
Figura 5. Esquema da posição dos termopares no sistema do forno. ....	45
Figura 6. Esquema da posição dos termopares no pão. ....	47
Figura 7. Esquema do sistema de pesagem. ....	48
Figura 8. Esquema da posição das amostras para experimento de umidade pontual. ....	49
Figura 9. Imagens das dimensões do pão. ....	50
Figura 10. Esquema das dimensões do pão. ....	50
Figura 11. Esquema da análise da estrutura do miolo. ....	51
Figura 12. a) Subdivisão da crosta para extração de HMF. b) Extratos obtidos. ....	53
Figura 13. Evolução temporal das temperaturas da cavidade do forno durante o aquecimento: a) Paredes laterais, b) Parede Superior, c) Forma, d) Parede Inferior, e) Parede Traseira, f) Saída de ar. Cinza claro: 180 °C, cinza escuro: 200°C, preto: 220 °C; linha tracejada: setpoint do controlador.....	56
Figura 14. Imagens termográficas do perfil de temperatura do forno no estado estacionário. ....	56
Figura 15. Evolução temporal das temperaturas da crosta e miolo do pão durante o assamento. Cinza: miolo, preto: superfície. ....	58
Figura 16. Imagens Termográficas da cavidade durante o assamento do pão. ....	58
Figura 17. Faixa retalhada na junção da crosta superior e laterais. ....	59
Figura 18. Evolução temporal da massa adimensionalizada ( $M/M_0$ ) do pão durante o assamento. ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.....	60

Figura 19. Evolução temporal da umidade em base seca do pão durante o assamento: a) 180 °C; b) 200 °C; c) 220 °C; (- - -) umidade total medida online; (Δ) crosta superior; (□) miolo; (○) crosta inferior.....	61
Figura 20. Evolução Temporal da espessura da crosta durante o assamento. (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C. ....	62
Figura 21. Correlação entre a espessura e a umidade da crosta do pão. (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C.....	62
Figura 22. Evolução temporal do volume do pão durante a fermentação e assamento. Cinza: Fermentação; Preto: Assamento; (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C.....	63
Figura 23. Evolução temporal da porosidade do pão durante o assamento. (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C. ....	64
Figura 24. Evolução temporal da Massa específica real e aparente do pão durante o assamento. (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C.....	64
Figura 25. Área média dos poros de pães submetidos a diferentes temperaturas de Forneamento. ....	65
Figura 26. Evolução temporal da cor do pão durante o assamento: a) Aspecto visual, b) Luminosidade, c) Vermelhidão, d) Amarelamento, e) Evolução total da cor. (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C. ....	67
Figura 27. Evolução dos parâmetros de cor em função da temperatura da crosta do pão: a) Luminosidade (L*), b) Vermelhidão (a*), c) Amarelamento (b*), d) Evolução total da cor (ΔE*); (-) Modelo; (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C. ....	68
Figura 28. Evolução temporal da concentração de HMF na crosta. (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C.....	70
Figura 29. Evolução da cor e da quantidade de HMF em função da temperatura. Cinza: Parâmetros de cor; Preto: Teor de HMF; (Δ) 220 °C; (□) 200 °C; (○) 180 °C.....	71
Figura 30. Evolução da quantidade de HMF em função dos parâmetros de cor. ....	72

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Mecanismos de aquecimento envolvidos nos processos de preparo de alimentos...31	
Tabela 2. Constantes e estatística dos modelos dos parâmetros de cor..... 68	



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>Abreviaturas e Siglas</b>	<b>Descrição</b>
<b>ABIMAPI</b>	Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados
<b>ABITRIGO</b>	Associação Brasileira da Indústria do Trigo
<b>ANOVA</b>	Análise de Variância
<b>CIE</b>	<i>Commision Internationale de L'Éclairage</i>
<b>CML</b>	Carboximetil-lisina
<b>DAD</b>	<i>Diode array detector</i>
<b>HMF</b>	Hidroximetilfurfural
<b>HMW-GS</b>	<i>High molecular weight glutenins</i>
<b>LMW-GS</b>	<i>Low molecular weight glutenins</i>
<b>MBP</b>	<i>Moving Boundary Problem</i>
<b>MECK</b>	<i>Micellar electrokinetic chromatography</i>
<b>NFCs</b>	Contaminantes Neoformados
<b>PID</b>	Proporcional-Integrativo-Derivativo
<b>PROFI</b>	Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos
<b>UFSC</b>	Universidade Federal de Santa Catarina
<b>RMSE</b>	Raiz quadrada do erro médio
<b>R<sup>2</sup></b>	Fator de Determinação

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbo	Descrição	Unidade
<b>lo</b>		
$\Delta E^*$	Varição total da Cor	-
$a^*$	Tonalidade Verde-Vermelho	-
$a_w$	Atividade de Água	-
$b^*$	Tonalidade Azul-Amarelo	-
$C_p$	Calor Específico	[J Kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]
$C_{p,s}$	Calor Específico do sólido	[J Kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]
$C_{p,a}$	Calor Específico da água	[J Kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]
$D_{va}$	Coefficiente de difusão do vapor de água no ar	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ),
$f_{crosta}$	Fator de formação de crosta	
$t$	Tempo	[min]
$T$	Temperatura	[°C]
$UR$	Umidade Relativa	[g 100 g <sup>-1</sup> ]
$V_{ap}$	Volume Aparente	[cm <sup>3</sup> ]
$V_r$	Volume Real	[cm <sup>3</sup> ]
$X_{bs}$	Umidade em base seca	[g g <sup>-1</sup> ]
$X_{bu}$	Umidade em base úmida	[g g <sup>-1</sup> ]
$\Delta T$	Varição de Temperatura	[°C]
$\alpha$	Constante de Stefan-Boltzmann	[5,67 x 10 <sup>-8</sup> W m <sup>-2</sup> K <sup>-4</sup> ]
$\varepsilon$	Emissividade	-
$\varphi$	Porosidade	-
$\eta$	Função tipo Delta-Dirac	-
$\rho$	Massa Específica	[g cm <sup>-3</sup> ]
$\rho_{ap}$	Massa Específica Aparente	[g cm <sup>-3</sup> ]
$\lambda$	Calor de mudança de Fase	[J m <sup>-3</sup> ]

## SUMÁRIO

<b>DIAGRAMA CONCEITUAL</b> .....	<b>25</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
1.1 OBJETIVOS .....	29
1.1.1 Objetivo geral.....	29
1.1.2 Objetivos específicos .....	29
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>30</b>
2.1 PROCESSO DE COCÇÃO DE ALIMENTOS EM FORNOS ELÉTRICOS .....	30
2.2 PRODUTOS DE PANIFICAÇÃO .....	31
2.2.1 Pão .....	32
2.2.2 Influência dos ingredientes na formulação do pão. ....	32
2.2.2.1 <i>Farinha de Trigo</i> .....	32
2.2.2.2 <i>Água</i> .....	35
2.2.2.3 <i>Fermento Biológico</i> .....	35
2.2.2.4 <i>Sal</i> .....	36
2.2.2.5 <i>Açúcar</i> .....	37
2.2.2.6 <i>Gordura</i> .....	37
2.2.3 Processo de Assamento de pães .....	38
2.2.3.1 . <i>Formação de Miolo</i> .....	38
2.2.3.2 . <i>Formação de Crosta</i> .....	40
2.3 FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA NA COCÇÃO DE PÃES .....	42
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1 ADAPTAÇÃO DOS COMPONENTES DO FORNO .....	44
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	45
3.3 EXPERIMENTOS DE ASSAMENTO .....	46
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	46

<b>3.4.1</b>	<b>Temperatura</b> .....	<b>46</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Variação de Massa</b> .....	<b>47</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Umidade</b> .....	<b>48</b>
3.4.3.1	. <i>Umidade Pontual</i> .....	48
3.4.3.2	. <i>Umidade Global</i> .....	49
<b>3.4.4</b>	<b>Volume Aparente</b> .....	<b>49</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Porosidade, Volume Real e Massa Específica</b> .....	<b>50</b>
<b>3.4.6</b>	<b>Análise de estrutura do miolo</b> .....	<b>51</b>
<b>3.4.7</b>	<b>Medidas de Cor</b> .....	<b>52</b>
<b>3.4.8</b>	<b>Espessura da crosta</b> .....	<b>52</b>
<b>3.5</b>	<b>FORMAÇÃO DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURAL</b> .....	<b>52</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Preparo da Amostra</b> .....	<b>52</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Determinação da concentração de HMF</b> .....	<b>53</b>
<b>3.6</b>	<b>ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
<b>4.1</b>	<b>ESTUDO DA CAVIDADE</b> .....	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PÃO DURANTE O ASSAMENTO</b> .....	<b>57</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Temperatura</b> .....	<b>57</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Variação da Massa</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Umidade e Espessura da crosta</b> .....	<b>60</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Volume e Porosidade</b> .....	<b>63</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Estrutura do Miolo</b> .....	<b>64</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Mudança de Cor</b> .....	<b>65</b>
<b>4.3</b>	<b>ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDROXIMETILFURFURAL</b> .....	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>75</b>



**DIAGRAMA CONCEITUAL**  
**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E**  
**QUÍMICAS DE PÃES DURANTE O ASSAMENTO**

***Por quê?***

- Entender com precisão as alterações físicas sofridas pelo pão durante o processo de assamento a partir do uso de uma cavidade controlada.
- Modelar a mudança de cor durante o assamento englobando todos os parâmetros do espaço de cor CIE  $L^*a^*b^*$
- Entender como a formação do contaminante 5-hidroximetil-2-furfural se relaciona com as mudanças físicas do pão durante o assamento.

***O que já existe?***

- Estudos de assamento considerando o pão como volume de controle.
- Cavidades controladas com monitoramento do fluxo de vapor de água.
- Modelos de cor para os parâmetros de Evolução total da cor ( $\Delta E^*$ ) e Luminosidade ( $L^*$ ), ignorando o estudo dos parâmetros de amarelamento ( $b^*$ ) e vermelhidão ( $a^*$ ).
- Estudos de quantificação de HMF em pães e outros produtos alimentícios, sem assumir correlação direta às características físicas sofridas durante o assamento.

***Hipóteses da pesquisa***

- O uso de uma cavidade com distribuição de calor e temperatura finamente controlada permite obter correlações dos parâmetros de processo e as propriedades físicas do pão durante o assamento.
- Existência de uma correlação entre a formação de 5-hidroximetil-2-furfural e alterações de cor do pão durante o assamento.

***Resultados Esperados***

- Características visuais e propriedades físicas do pão durante o processo de assamento em função do tempo e da temperatura do processo.
- Cinética de Escurecimento para todos os parâmetros do espaço CIE  $L^*a^*b^*$
- Cinética de formação de 5-hidroximetil-2-furfural durante o assamento e a sua relação com a cinética de alteração das cores.



## 1 INTRODUÇÃO

O mercado mundial de pães possui uma estimativa de crescimento de 3,4% ao ano até 2023, devendo chegar à um volume de vendas de 87.169,9 milhões de quilogramas. A previsão de receita no segmento de pão, no ano de 2020 é de US \$ 205.071 milhões. Onde, na comparação global, a maior parte da receita é gerada nos Estados Unidos (US \$ 26.889 milhões em 2020). Em relação à população global, estima-se que serão geradas receitas por pessoa de US \$ 27,55 em 2020. Sendo que o consumo médio per capita é de 11,2 kg (STATISTA, 2020).

As características físicas do pão afetam diretamente o consumo deste produto. De acordo com a preferência do consumidor, as principais características a serem controladas no processo devem ser a cor da superfície, a textura e o sabor. No entanto, pode ser uma tarefa difícil desenvolver métodos de predição e controle de um processo complexo como o assamento de um pão, no qual ocorrem muitos fenômenos físicos acoplados, como transporte multifásico de calor e massa, evaporação de água, expansão de volume e formação de uma estrutura porosa, gelatinização do amido, desenvolvimento da crosta e reações de escurecimento (MONDAL; DATTA, 2008; NICOLAS et al., 2014; PURLIS, 2019; PURLIS; SALVADORI, 2007, 2009a).

Diversos autores realizaram anteriormente estudos acerca das alterações físicas sofridas pelo pão durante o assamento. Dentre estes estudos, a evolução temporal da temperatura e da umidade do pão durante o assamento são os mais bem estabelecidos. Desta forma, sabe-se que o transporte de calor e massa no pão ocorre a partir de um fenômeno de Evaporação-condensação nas células do miolo, associado à existência de uma frente de evaporação, que divide a crosta do miolo. Porém outras propriedades, como expansão volumétrica, formação de miolo e escurecimento da crosta, ainda dividem opiniões entre os pesquisadores (CHHANWAL et al., 2011; JEFFERSON; LACEY; SADD, 2007; LE-BAIL et al., 2011; LUCAS et al., 2015; NICOLAS et al., 2014; PAPASIDERO; MANENTI; PIERUCCI, 2015; PLOTEAU; NICOLAS; GLOUANNEC, 2012; PURLIS, 2011; PURLIS; SALVADORI, 2009a; PUTRANTO; CHEN; ZHOU, 2015; SOMMIER et al., 2005; THORVALDSSON; SKJÖLDEBRAND, 1998; WAGNER et al., 2007; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993; ZHANG; DATTA, 2006).

Além da evolução da temperatura e umidade do pão, outras propriedades físicas também foram estudadas. Purlis (2011) e Zanoni et al. (1995a) estudaram a gelatinização do amido no miolo do pão durante o assamento. Purlis e Salvadori (2010) e Zhang e Datta (2006) Estudaram

a expansão volumétrica do pão durante o assamento. E, Jefferson, Lacey e Sadd (2006) e Zhang et al. (2007) estudaram o processo de formação e as propriedades físicoquímicas da crosta.

O escurecimento da crosta é resultado, principalmente, de reação de Maillard ao invés de caramelização. O escurecimento da crosta ocorre quando a temperatura é superior a 110 °C e mostrou correlação experimental com a espessura da crosta, a perda de peso durante o cozimento e com a temperatura do forno (MONDAL; DATTA, 2008; ZHANG et al., 2016). Para a evolução temporal da cor da crosta, os autores divergem entre o estudo dos parâmetros de Evolução total da cor (CHHANWAL et al., 2011; PUTRANTO; CHEN; ZHOU, 2015; ZANONI et al., 1995b; ZHANG; DATTA, 2006; ZHANG et al., 2016) e da Luminosidade (BROYART; DUQUENOY, 1997; PURLIS; SALVADORI, 2009b). Não sendo encontrado na literatura modelos cinéticos que abrangessem os parâmetros  $a^*$  (Vermelhidão) e  $b^*$  (Amarelamento) do espaço de cores CIE Lab.

A reação de Maillard, possuem como produto principal as macromoléculas marrons que dão cor à crosta, conhecidas como melanoidinas. Porém, além destas, esta reação acaba gerando também compostos tóxicos secundários conhecidos como contaminantes neoformados (NFCs), entre os quais estão a Acrilamida, a N-carboximetil-lisina (CML) e o 5-hidroxi-2-furfural (HMF). Sendo assim, programas de monitoramento sobre os níveis de NFCs foram estabelecidos em muitos países (LOAËC et al., 2014; PUNDIR; YADAV; KUMAR, 2019).

O 5-hidroxi-2-furfural (HMF) é formado a partir da rápida desidratação dos intermediários dicarbonil da reação de Maillard (1-, 3- e 4-desoxidicarbonil). À medida que a reação prossegue, principalmente em condições de pH ácido (isto é, via 3-desoxiosona), o intermediário desidratado pode ciclizar para formar um derivado de furano, sendo aquele derivado de uma hexose o 5-hidroxi-2-furaldeído, comumente conhecido como hidroxi-2-furfural (HMF), e o formado a partir de uma pentose o furfural (furaldeído) (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2017).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi desenvolver uma estratégia experimental utilizando uma cavidade aquecida finamente controlada que permitisse medir com precisão as alterações das propriedades físicas e da formação de hidroximetilfurfural durante o assamento de pães em função das condições do processo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Concepção de uma cavidade aquecida com medida e controle PID da temperatura e sistema de pesagem online durante o assamento de pães.
- Determinação experimental da evolução temporal da temperatura, umidade, cor da superfície, massa, expansão volumétrica, porosidade, estrutura do miolo e espessura da crosta durante o processo de assamento.
- Avaliação da cinética de formação de 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) durante o assamento de pães em função da temperatura.
- Desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever as alterações de cor durante o assamento, englobando todos os parâmetros do espaço de cor CIE  $L^*a^*b^*$
- Estabelecer uma correlação matemática entre a formação de HMF e as alterações da cor da superfície do pão durante o assamento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados aspectos gerais, de qualidade e mercadológicos dos pães industrializados. Além dos mecanismos e a fenomenologia envolvida na transferência de calor e de massa do processo de cocção de alimentos em fornos elétricos e, por fim, os fenômenos que acarretam em transformações físicas em pães durante a cocção.

### 2.1 PROCESSO DE COCÇÃO DE ALIMENTOS EM FORNOS ELÉTRICOS

Os produtos alimentícios são geralmente submetidos a processos envolvendo mudanças químicas, reológicas e estruturais, antes de serem consumidos. O cozimento é um tipo de processamento de alimentos no qual se desencadeiam uma série de alterações físicas, químicas e bioquímicas complexas, simultaneamente ((THORVALDSSON; JANESTAD, 1999)

Nos fornos convencionais, tipicamente existe um elemento de aquecimento, um meio de transferência de calor, tal como uma forma e o próprio alimento. Os fornos elétricos domésticos possuem dois principais elementos de aquecimento; um localizado na parte superior, e outro na parte inferior do equipamento. O calor se move do elemento de aquecimento através do meio para a comida. A temperatura e o calor são frequentemente usados de forma intercambiável, mas não são a mesma coisa. A temperatura é a força motriz para a transferência de calor. A temperatura move o calor assim como a gravidade move as massas, por exemplo. O calor se move de alta temperatura para a temperatura mais baixa, em outras palavras, um diferencial de temperatura faz com que o calor se mova (IBRAHIM; MOHD SALLEH; ZHOU, 2012; MISTRY et al., 2006).

A transferência de calor desempenha um papel significativo durante o processo de cozimento. Consiste em modos de condução, convecção e radiação. O elemento de aquecimento da base é usado para assamento, principalmente por convecção e condução, e o do topo para dourar o alimento, a partir do fornecimento de radiação, a superfície superior do produto no forno é aquecida principalmente pelo fenômeno de radiação e apenas uma pequena parte do calor é transferida por convecção, o que é inferior a 10% (MISTRY et al., 2006; ZHELEVA; KAMBOUROVA, 2005).

O ciclo de cozimento que contém apenas o calor gerado no aquecedor da base do equipamento é conhecido como *bake cycle*, responsável pelo assamento propriamente dito, e o ciclo que contém apenas o aquecedor do topo é conhecido como *broil cycle* (Grelha ou Doura). Os ciclos de cozimento típicos envolvem ciclos de aquecimento superior e inferior, sendo que o ciclo superior utiliza menos da metade da carga energética para aumentar a transferência de calor em relação ao inferior. No ciclo para doura (*broil cycle*) utiliza-se a vantagem da radiação

térmica do elemento aquecedor para aquecer rapidamente a parte superior do alimento, o que promove escurecimento e suprime a corrente de convecção natural, uma vez que o ar quente é bloqueado pelo teto do forno. No ciclo de assamento (*bake cycle*), o aquecimento ocorre principalmente devido ao fluxo de ar quente impulsionado pela flutuação. A natureza do mecanismo de transferência de calor desempenha um papel crítico na qualidade dos alimentos (MISTRY et al., 2006).

Os mecanismos de transferência de calor diferem para cada tipo de processo de cocção. Na Tabela 1 é possível observar os tipos de cocção e os respectivos fenômenos de transferência de calor que neles atuam.

Tabela 1. Mecanismos de aquecimento envolvidos nos processos de preparo de alimentos.

<b>Categoria</b>	<b>Descrição</b>	<b>Mecanismo de Transferência de Calor</b>
<b>Assamento</b>	Alimento no forno: 100-300 °C	Convecção (ar); radiação (paredes do forno); condução (panela)
<b>Grelha / Doura</b>	Alimento no forno até 300 °C	Principalmente radiação (queimador); alguma convecção (ar); alguma condução (panela)
<b>Fritura</b>	Alimentos submersos em óleo quente (imersão) ou dispersos em uma fina camada de gordura (Frigideira).	Imersão: condução (panela); convecção (líquido). Frigideira: condução (panela)
<b>Cozimento / Fervura</b>	Alimentos cozidos em água fervente	Condução (panela); convecção (líquido)

Fonte: Adaptado de HAGER; MORAWICKI, (2013)

## 2.2 PRODUTOS DE PANIFICAÇÃO

Os produtos de panificação variam em complexidade e incluem itens como pão, bolos, biscoitos (doces e salgados), que contêm farinha de trigo como ingrediente principal. Este é o ingrediente mais importante deste ramo, pois fornece volume e estrutura para a maioria dos produtos oriundos desta indústria. Dentre os cereais, o trigo é o único que possui uma farinha com capacidade de formar massa quando misturada com água. O glúten na massa de trigo tem

a capacidade de reter o gás produzido durante a fermentação biológica ou química, produzindo assim um produto aerado (HUI et al., 2007).

No Brasil, o consumo de grãos de trigo no ano de 2017 foi de 10,7 milhões de toneladas, onde, destas, 8,4 milhões de toneladas (79%) foi destinada a produção de farinha de trigo para a elaboração de Pães, Bolos, Massas alimentícias e Biscoitos (ABITRIGO, 2019). No âmbito mundial, o consumo total de trigo e farinha de trigo foi de cerca de 745 milhões de toneladas neste mesmo ano (ABITRIGO, 2019).

### **2.2.1 Pão**

O Pão é um produto obtido pela cocção, em condições técnicas adequadas, de massa preparada com farinha de trigo, fermento biológico, água e sal, podendo conter também outros ingredientes. O pão francês é o tipo mais popular de pão no Brasil, e se distingue por ter uma crosta crocante e castanho-dourada e um miolo esponjoso de coloração branco-creme, possuindo uma textura macia, umidade intermediária, e sabor típico (BRASIL, 2000). Todos estes aspectos de qualidade são resultado de uma série de mudanças físicas, químicas e bioquímicas durante a cocção, ou seja, formação de estrutura porosa e aberta, expansão de volume, evaporação de água, gelatinização de amido, desnaturação de proteínas, produção de dióxido de carbono (processo fermentativo) e formação e desenvolvimento do escurecimento não enzimático (reação de Maillard e caramelização) (PURLIS; SALVADORI, 2009a).

No ano de 2017 o consumo brasileiro de pães industrializados foi de 2,09 kg per capita, gerando um rendimento total de 5,6 Bilhões de Reais (ABIMAPI, 2019). Neste mesmo ano, no mercado internacional, o Brasil movimentou um total de 2,15 milhões de dólares com a comercialização de pães industrializados, referente a um efetivo de 809 mil toneladas em produtos. Isto fez com que o Brasil se mantivesse na sétima posição no ranking mundial de comércio de pães no ano de 2017, estando atrás apenas de Estados Unidos (US\$ 11,3 milhões), Alemanha (US\$ 4,5 milhões), Reino Unido (US\$ 2,9 milhões), Rússia (US\$ 2,6 milhões), Japão (US\$ 2,5 milhões), e Canadá (US\$ 2,2 milhões) (ABIMAPI, 2019).

### **2.2.2 Influência dos ingredientes na formulação do pão.**

#### *2.2.2.1 Farinha de Trigo*

Os ingredientes mais significativos em uma receita de pão são a farinha de trigo e a água, pois afetam diretamente a textura da massa e a formação do miolo. A farinha de trigo é responsável por dar estrutura forma e consistência a massa do pão, devido ao alto teor de amido



e proteínas na sua composição. A utilização do trigo é preferível à de outros cereais, uma vez que as proteínas de nenhuma outra farinha é capaz de formar uma massa viscoelástica (Glúten) depois de molhada e amassada (CALVEL, 2001; HUI et al., 2007; STAUFFER, 2007).

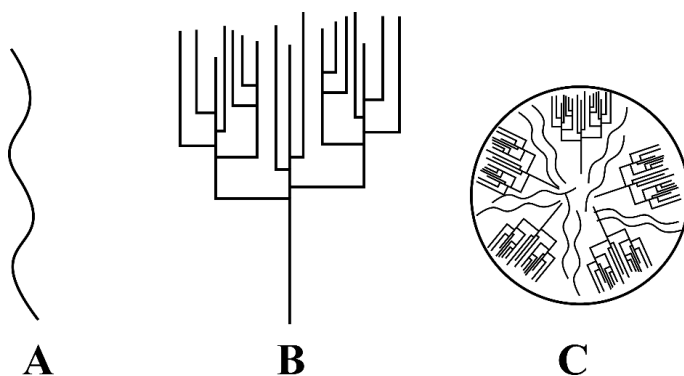
Todos os trigos pertencem ao gênero *Triticum* da família *Gramineae*. O Trigo comum (*Triticum aestivum*) e trigo duro (*Triticum durum*) são os dois principais grupos de trigo atualmente plantados para uso alimentar, sendo que a espécie *aestivum* é a de maior interesse comercial, representando 90 % da produção mundial (AQUINO, 2012). O trigo duro normalmente possui um alto teor proteico, e a sua farinha é usada principalmente para produtos fermentados, que necessitam de uma maior expansão sem perder a estrutura, como pães, bagels, croissants e rosquinhas de pão. O trigo mole (ou comum) normalmente possui um baixo teor de proteínas e a sua farinha é mais adequada a biscoitos, muffins e bolos, essa menor quantidade de proteínas da farinha de trigo mole produz uma textura menos mastigável em produtos quimicamente fermentados. Os componentes da Farinha de Trigo (base seca) podem ser classificados em seis grupos: Amido, Proteínas armazenadas (glúten), Proteínas solúveis em água, Polissacarídeos não-amiláceos (pentosanas), lipídeos e compostos inorgânicos (cinzas) (AQUINO, 2012; HUI et al., 2007; STAUFFER, 2007)

O componente mais representativo da farinha é o amido, constituindo 65 % da farinha do tipo comum em uma base de 14 % de umidade. O amido de trigo contém em torno de 23 % de amilose e entre 73 e 76 % de amilopectina. A amilose é um polímero linear contendo aproximadamente 4.000 unidades de glicose unidas por ligações  $\alpha$ -1,4, com um peso molecular da ordem de 100 mil Da, enquanto a amilopectina é uma estrutura com centenas de ramificações, com peso molecular na ordem de 20 milhões Da, no qual cada ramificação contém de 20 a 30 unidades de glicose. As unidades de glicose são unidas por ligações  $\alpha$ -1,4 e os pontos de ramificações são efetuados por meio das ligações  $\alpha$ -1,6. O amido existe em forma de grânulos que possuem alto grau de cristalinidade, e apesar de se manterem relativamente inertes durante o processo de mistura, afetam a elasticidade da massa devido a sua presença na matriz total do produto (AQUINO, 2012; STAUFFER, 2007). A Figura 1 apresenta um esquema dos componentes dos grânulos de amido.

As proteínas da farinha correspondem a 12 % do total em base seca, e são divididas em proteínas formadoras de glúten e proteínas solúveis em água. Glúten é o termo que designa as glutelinas hidratadas (gluteninas) e as prolaminas (gliadinas) formadas após o processo de mistura da massa, e representam 85 % do teor total de proteína do trigo. As gliadinas são relativamente hidrofóbicas, sendo assim insolúveis em água, mas são, porém, solúveis em etanol aquoso 70 %. São relativamente pequenas, com pesos moleculares variando de 30 mil a 100 mil Da e são

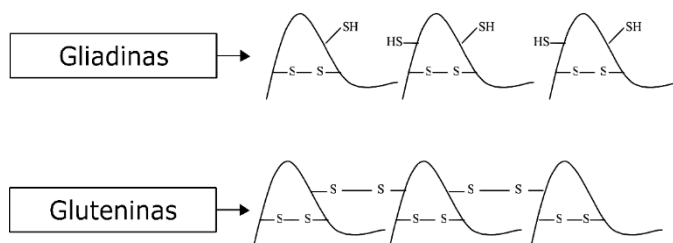
caracterizadas pela alta extensibilidade e baixa elasticidade. As gluteninas, assim como as gliadinas, são insolúveis em água, sendo, porém, solúveis em ácido diluído. Dois grupos de subunidades são identificados para esta glutelina, as gluteninas de alto peso molecular (HMW-GS), que apresentam pesos moleculares aparentes variando entre 80 mil a 120 mil Da, e as de baixo peso molecular (LMW-GS), que variam entre 40 mil e 55 mil Da. As glutelinas HMW e LMW apresentam uma proporção molar mínima de 2:1, sendo as quantidades dos dois tipos de subunidades relativamente iguais em base de peso. A gliadina apresenta ligações dissulfídicas apenas no nível intramoleculares, ocasionando baixo peso molecular e baixa elasticidade, enquanto que as gluteninas apresentam além das ligações intramoleculares, ligações intermoleculares, justificando seu alto peso molecular e sua alta elasticidade (Figura 2) (AQUINO, 2012; BENASSI; WATANABE, 1997; STAUFFER, 2007).

Figura 1. Componentes do grânulo de amido. (A) Amilose; (B) Amilopectina; (C) Grânulo de Amido



FONTE: Adaptado de Stauffer (2007)

Figura 2. Estrutura das gliadinas e gluteninas, responsáveis pela formação do Glúten.



Fonte: Adaptado de Matuda (2008)

A fração de proteínas da farinha de trigo que são solúveis em água representam 15 % do teor total de proteínas deste insumo e são compostas de basicamente albuminas e globulinas. Dentro desta classificação de proteínas estão lipoproteínas, lectinas, enzimas, inibidores de enzimas e diversas globulinas de função desconhecida. A critério de assamento do pão, o único

destes compostos que claramente desempenha algum papel é a enzima  $\beta$ -amilase, que age sobre o amido gerando maltose para servir de substrato para a fermentação (MATUDA, 2008; STAUFFER, 2007).

As pentosanas são polissacarídeos não amiláceos que constituem aproximadamente entre 2 e 2,5 % da farinha. São um grupo de macromoléculas heterogêneas compostas, principalmente por uma cadeia de unidades  $\beta$ -1,4 de D-Xiloses, contendo outros açúcares anexos à cadeia principal por ligações  $\alpha$ -1,3, como a arabinose (principalmente), glicose, manose e frutose. Cerca de 45% das pentosanas da farinha de trigo são hidrossolúveis, constituídas de arabinoxilanas e arabinogalactanas, em uma fração aproximada de 1:1, enquanto que as insolúveis em água são formadas quase exclusivamente de xilanas. Pentosanas são gomas capazes de absorver diversas vezes o seu peso em água, formando soluções altamente viscosas, influenciando, assim, no comportamento viscoelástico da massa (AQUINO, 2012; MICHNIEWICZ; BILIADERIS; BUSHUK, 1990; STAUFFER, 2007).

#### 2.2.2.2 *Água*

A Função da água é de hidratar a farinha, dissolvendo as proteínas hidrossolúveis e inchando os grânulos de amido inseridos na rede do glúten, assegurando a união das proteínas gliadina e glutenina que a formam. A água também promove a formação de um meio úmido favorável a atividades fermentativas e enzimáticas e age como plastificante, permitindo a ocorrência do fenômeno de gelatinização do amido durante o cozimento (AQUINO, 2012; MATUDA, 2008).

A água deve ser dosada em cerca de 60 % para se obter em um pão leve e finamente texturizado, mas os pães artesanais possuem, em sua maioria, entre 60 % e 75 % de água. Nos pães fermentados, os maiores percentuais de água resultam em mais bolhas de  $\text{CO}_2$  e um miolo mais grosso. A dosagem deste ingrediente é de suma importância, pois pouca água pode resultar em pães de miolo e crosta ásperos (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003; QUEIROZ, 2001).

#### 2.2.2.3 *Fermento Biológico*

O pão é um alimento diferente comparado a alguns outros itens alimentares comuns, pois sua fermentação ocorre, principalmente, a partir de açúcares fermentáveis simples (glicose, frutose, sacarose e maltose) hidrolisados pelas enzimas naturais da própria farinha de trigo. A

fermentação do pão dá-se a partir da adição do fermento biológico, ou ‘levedura de panificação’ que é o nome comercial do organismo *Saccharomyces cerevisiae* (MONDAL; DATTA, 2008).

A função mais importante do fermento é a produção de CO<sub>2</sub> e vapor de água através da fermentação alcoólica de açúcares, uma vez que estes serão responsáveis pela formação de alvéolos de gás, permitindo o crescimento da massa. Além disso, a levedura é também capaz de produzir compostos de sabor e aroma desejável a partir de produtos do metabolismo secundário, aumentando assim o sabor e aroma característico de produtos panificados (AQUINO, 2012; GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003; PATTISON; HOLY, 2001).

No processo de panificação, geralmente pode ser utilizado fermento biológico que pode ser apresentado de três formas: fresco, seco, e seco instantâneo (GUARIENTI, 2004). O Fermento tipo Fresco apresenta característica de um bolo pastoso comprimido, contendo aproximadamente 70 % de umidade, portanto é altamente perecível, a menos que seja refrigerado. O fermento seco ativo é produzido por extrusão do o fermento fresco em fios finos, que são secos com baixo teor de umidade. O fermento instantâneo é produzido a partir de cepas mais ativas submetidas a um processo de desidratação mais rápido e com um teor mais baixo de umidade. Embora o fermento seco ativo tenha uma vida de prateleira maior à temperatura ambiente, ele necessita de hidratação antes de ser incorporado com outros ingredientes, e o fermento instantâneo pode ser incorporado diretamente à farinha e outros ingredientes, sem hidratação prévia. O fermento oriundo da levedura *Saccharomyces cerevisiae* apresenta máxima produção de gás carbônico em temperaturas entre 35 e 40 °C e perde a eficiência em temperaturas superiores a 55 °C (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003; QUEIROZ, 2001; WIGGINS; CAUVAIN, 2007).

#### 2.2.2.4 Sal

O sal desempenha um papel funcional no processo dos produtos de panificação. Dentre as suas principais funções, o sal fornece sabor ao pão, evitando que fique insípido, fortalece a rede de glúten e controla a ação do fermento controlando, portanto, o volume do pão. O sal também apresenta ação simbiótica às enzimas naturais da farinha, favorecendo a ação das amilases, que ajuda a manter o suprimento de maltose como alimento para o fermento, e inibindo a ação das proteases, evitando a despolimerização das proteínas do complexo de glúten. Por este motivo a massa fermentada sem sal é pegajosa e difícil de manipular (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003).

O sal favorece também formação de cor da superfície do pão, conferindo um aroma mais intenso e uma coloração mais viva a crosta, quando comparado a pães sem sal. Este insumo

proporciona aumento na duração e conservação do produto, devido a sua higroscopicidade, sendo que quando o pão é conservado em ambiente seco, o sal proporciona a redução da perda da umidade do produto, retardando o ressecamento e endurecimento da casca. Porém, quando o pão é conservado em ambiente úmido, o sal aumenta a absorção de água pelo produto, causando um efeito negativo no *Shelf-Life*. Em pães salgados, a taxa normal de adição de sal é em torno de 2% em base de farinha (AQUINO, 2012; WILLIAMS; PULLEN, 2007)

#### 2.2.2.5 Açúcar

Os açúcares naturalmente presentes no pão são utilizados como substrato para a ativação do fermento, dando início ao processo de fermentação da massa. A partir da ação das enzimas do trigo presentes na farinha (principalmente a  $\alpha$ -amilase), mais açúcares simples são liberados, alimentando o processo fermentativo (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003).

O açúcar comum (sacarose) é adicionado com a função aumentar a velocidade da ação do fermento, o que gera um aumento na produção de bolhas de gás, e agir como substrato para as reações de escurecimento não enzimático, melhorando a cor da crosta (QUEIROZ, 2001). O açúcar influencia também nas características do amido nativo da farinha, agindo como antiplastificante, retardando a gelatinização durante o assamento, e como agente anti-endurecimento durante o resfriamento, inibindo a retrogradação do amido (GIANNOU; KESSOGLOU; TZIA, 2003).

#### 2.2.2.6 Gordura

A adição de gordura na massa de pão vem sendo realizada nos últimos cem anos, no mínimo. No qual inicialmente era comum adicionas gorduras moles de origem animal (toucinho) a fim de proporcionar sabor e maciez aos pães. Devido a atual desaprovação em relação às gorduras animais, o toucinho e os óleos de peixe foram amplamente substituídos por óleos vegetais parcialmente hidrogenados (WILLIAMS; PULLEN, 2007). A utilização de gordura vegetal é capaz de auxiliar na retenção dos gases oriundos do processo fermentativo, aumentando o volume específico e reduzir a taxa de endurecimento dos pães (MATUDA, 2008).

Há basicamente três fontes de gorduras nas formulações de pães: os lipídios da farinha de trigo, surfactantes e os chamados “*Shortening*”. Originalmente, utilizou-se o termo '*Shortening*' para descrever a função de uma gordura sólida em produtos de panificação, sendo capaz de lubrificar ou enfraquecer a massa de pão, conferindo um efeito de ‘encurtamento’ ou

amaciamento aos produtos nos quais ela é usada. Mais tarde, adotou-se este termo para definir um grupo de lipídios sólidos formulados especialmente para aplicações em produtos de panificação. *Shortenings* são fabricadas, geralmente, a partir da origem cristalinas dos lipídios e óleos vegetal e / ou animal, tendo sua composição formada por basicamente 100% de lipídios, sendo os lipídios (parcialmente ou totalmente) hidrogenados para aumentar o seu teor de sólidos. Por serem compostas de uma fase de óleo e uma fase lipídica, os *Shortenings* são considerados materiais semi-plásticos. A margarina, apesar de não ser composta integralmente de lipídeos (10 – 15% de umidade), possui funcionalidades semelhantes à dos *Shortenings* (PAREYT et al., 2011).

Quando ocorre a adição de gordura vegetal à massa, causa um menor desenvolvimento do glúten, havendo um encurtamento da massa, porém, os lipídios podem contribuir para a estabilização das bolhas de ar incorporadas. Lipídios com pontos de fusão mais elevados são mais eficazes no efeito de retenção de gás durante a fermentação, pois os cristais de lipídio não adsorvem na interface líquido-gás. Assim, óleos ou gorduras com ponto de fusão mais baixo apresentam poucos ou nenhum cristal de lipídio, acabando por não ocasionar as mesmas melhorias na qualidade do pão quanto a gordura sólida (AQUINO, 2012; PAREYT et al., 2011).

### **2.2.3 Processo de Assamento de pães**

Durante o assamento o pão sofre uma transformação radical em suas características, passando por uma série de alterações físicas e químicas. Benassi e Watanabe (1997) listam sete alterações principais da estrutura do produto que definem a estrutura da Crosta e do Miolo: Desnaturação das proteínas do glúten, Gelatinização do Amido, Ação/Inativação Enzimática, Produção de cor e aroma, Aumento de volume da massa. Formação de crosta e Variação de massa.

#### *2.2.3.1. Formação de Miolo*

Durante os primeiros minutos de assamento o centro da massa não sofre alterações, devido ao isolamento proporcionado pela massa circundante. Esta insensibilidade às alterações provocadas pelo calor do forno faz com que o centro da massa adquira um tempo extra de fermentação. Porém, quando, eventualmente, ocorre a elevação da temperatura, o miolo passa por uma progressão complexa de alterações físicas, químicas e bioquímicas, independentes da condição de Forneamento (WIGGINS; CAUVAIN, 2007).

A força motriz da transferência de calor no pão é o gradiente de temperatura da frente de evaporação que tangencia a crosta, sendo a temperatura limitada ao ponto de ebulição da água. O mecanismo de transferência de calor é conduzido ao longo das células de gás e a temperatura no centro aumentará, tendendo assintoticamente a temperatura de ebulição (100 °C). A

umidade não se move significativamente na região, fazendo com que o teor de água no início e no final do assamento seja praticamente o mesmo (PURLIS; SALVADORI, 2009b; THORVALDSSON; SKJÖLDEBRAND, 1998; WIGGINS; CAUVAIN, 2007; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993; ZHANG; DATTA, 2006).

À medida que a massa aquece, a atividade do fermento diminui, e a levedura é inativada no momento em que a temperatura atinge 55 °C. A estabilidade da estrutura é mantida porque os gases retidos se expandem à medida que aquecem, mantendo a pressão interna da célula positiva (WIGGINS; CAUVAIN, 2007; ZHANG; DATTA, 2006; ZHANG et al., 2007).

Uma vez que as células de gás da massa permanecem intactas, o pão pode se expandir. Porém, a medida que a estrutura esponjosa da massa crua se converte em miolo esponjoso a pressão de gás se equaliza, cessando a expansão. A expansão das células de gás ocorre devido à atividade do fermento, a expansão térmica dos gases nas células fechadas e a evolução do vapor (WIGGINS; CAUVAIN, 2007).

Com o avanço do tempo de cozimento, nota-se uma diminuição na concentração de proteína extraível. Essa insolubilidade é devida à reticulação (*crosslinking*) de proteínas, que deriva da formação de ligações dissulfeto durante o cozimento. À medida que a temperatura aumenta, é produzida uma reagregação progressiva de proteínas insolúveis, essa reagregação, induzida pelo calor do macropolímero de glutenina, começa em torno de 36 °C. Aparentemente, a glutenina começa a se agregar em estruturas insolúveis em temperaturas na faixa de 35 e 45 °C. Essas agregações induzidas termicamente resultam em uma diminuição da elasticidade das proteínas do glúten, que tem sido associado ao desdobramento das proteínas. Em geral, as proteínas de glúten mostram um valor mínimo elasticidade à 57 °C, refletindo a transição térmica derivada da reticulação de proteínas envolvendo intercâmbio SH / SS (Figura 2), oxidação e interações hidrofóbicas. Quando as proteínas são desnaturadas, os filamentos de glúten que circundam as células gasosas individuais liberam moléculas de água com uma transformação simultânea na estrutura semi-rígida que produzirá o miolo do pão (ROSELL, 2015).

O amido é uma dispersão de cristais de amilopectina e amilose dentro de uma matriz amorfa. A gelatinização é caracterizada por dois fenômenos intimamente correlacionados: transição vítrea do componente amorfo e fusão do componente cristalino. A gelatinização do amido de trigo tem início em temperaturas de aproximadamente 60 °C onde, inicialmente, os grânulos de amido absorvem qualquer água livre na massa. O amido gelatinizado acabará por

se auto-sustentar e assumirá o controle das membranas proteicas que, por suas propriedades de retenção de gás, estabeleceram a forma do pão, mas possuem pouca força intrínseca. Uma vez que não haja mais água livre na massa, os grânulos de amido passam a absorver a água liberada a partir da desnaturação das proteínas do glúten (WIGGINS; CAUVAIN, 2007; ZANONI et al., 1995a).

### *2.2.3.2. Formação de Crosta*

A formação de uma crosta satisfatória é um dos aspectos mais importantes do assamento - a crosta fornece a maior parte da força e do sabor do pão acabado. A espessura e as características da crosta definem o produto (WIGGINS; CAUVAIN, 2007). Apesar da crosta e o miolo advirem da mesma massa original, suas propriedades finais diferem de acordo com um efeito de umidade local distinto. Assim que a massa é colocada no forno, a água evapora muito rapidamente das camadas superficiais, resultando em um teor de água muito menor (<20% de base úmida) do que no núcleo (VANIN; LUCAS; TRYSTRAM, 2009).

Em contraste com o miolo, no qual as mudanças durante o cozimento são em grande parte químicas e bioquímicas, na região da crosta estão em ação mecanismos físicos complexos. A condensação na superfície do pão no início do cozimento é essencial para a formação de brilho, mas logo a temperatura da superfície sobe acima da temperatura do ponto de orvalho local e a evaporação começa. Logo depois, a superfície atinge o ponto de ebulição do líquido livre, que fica próximo a 100 ° C e a taxa de perda de umidade acelera. À medida que a superfície do pão seca, a frente de evaporação se move abaixo da superfície e a crosta do pão começa a se formar (WIGGINS; CAUVAIN, 2007).

Os mecanismos de transferência de calor na frente da evaporação são complexos. Assim como a condução dentro das paredes celulares, cada célula age como um tubo de calor, no qual a água evapora na extremidade quente da célula, algumas são perdidas para o exterior, mas o restante se move direção do centro, condensando na extremidade fria da célula, transferindo seu calor latente antes de se difundir ao longo da parede celular para evaporar novamente na extremidade quente. A frente de evaporação pode se desenvolver mais rapidamente na superfície superior de um pão de topo aberto, mas está presente também em todas as faces do pão. A forma, a grade de suporte e quaisquer restrições ao redor podem proteger o pão da convecção e da radiação até certo ponto, e assim retardar a formação de crosta, mas a presença da superfície impermeável da forma não impede a evaporação (PURLIS; SALVADORI, 2009a; WIGGINS; CAUVAIN, 2007; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993).



No exterior da frente de evaporação está a região chamada crosta, na qual a temperatura continuará subindo em direção à temperatura do ar no forno. À medida que aquece, a desidratação continuará a ocorrer e a crosta adquirirá sua nitidez característica. A cor da crosta advém principalmente das reações de Maillard, que iniciam em temperaturas acima de 110 °C. Essas reações também produzem sabor e aromas de pão (PAPASIDERO; MANENTI; PIERUCCI, 2015; WIGGINS; CAUVAIN, 2007; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993).

A reação de Maillard (MR – do inglês *Maillard Reactions*) é uma reação de escurecimento induzida pelo calor. Ocorre entre grupos carbonila de açúcares redutores e grupos amino de aminoácidos livres ou ligados a proteínas (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2017). A MR é uma série de reações sequenciais e paralelas. O primeiro conjunto de reações leva à formação de produtos de glicação precoces chamados produtos de rearranjo Amadori ou Heyns. As reações subsequentes desses compostos geram produtos avançados de MR, entre os quais estão a Acrilamida, a N-carboximetil-lisina (CML) e o 5-hidroxiacetil-furfural (HMF). Por fim, em seus estágios finais, o MR gera macromoléculas marrons conhecidas como melanoidinas (HELOU et al., 2016; LOAËC et al., 2014).

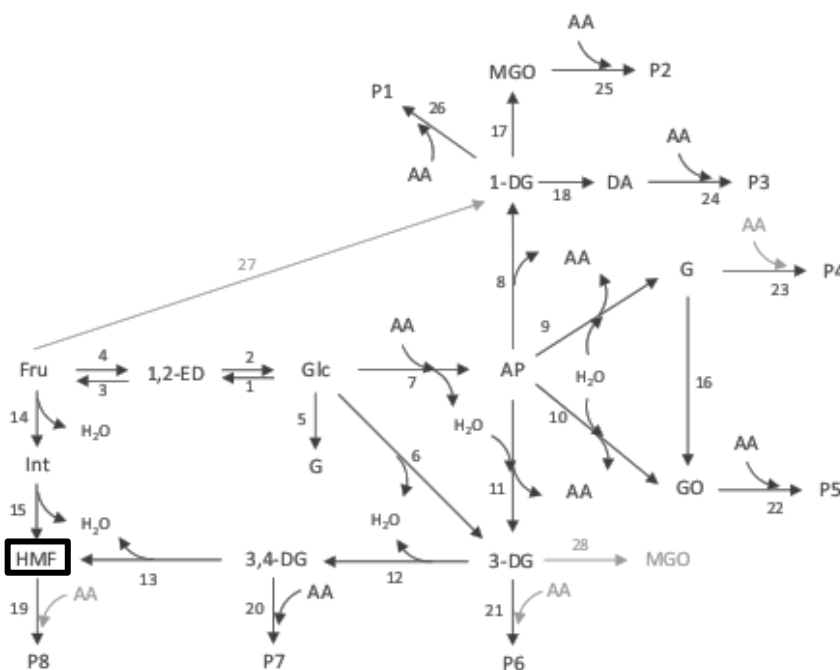
A descoberta da formação de acrilamida pela reação de Maillard em alguns alimentos aquecidos reabriu o debate sobre os possíveis efeitos adversos à saúde dos compostos neoformados (NFCs – do inglês *Neoformed Compounds*) encontrados nesses alimentos, como a N-carboximetil-lisina (CML) e o 5-hidroxiacetil-furfural (HMF). A acrilamida, assim como os demais NFCs atuam como um neurotóxico, tóxico para a reprodução e cancerígeno em animais. Informações de diferentes áreas, como ciência do solo, ecologia, ciência de plantas, ciência de alimentos, microbiologia, farmacologia, toxicologia e medicina, atraíram a atenção das comunidades científicas para o estudo da acrilamida. Desta forma, programas de monitoramento sobre os níveis de acrilamida e outros NFCs foram estabelecidos em muitos países (LOAËC et al., 2014; PUNDIR; YADAV; KUMAR, 2019).

O 5-hidroxiacetil-2-furfural (HMF) é formado a partir da rápida desidratação dos intermediários dicarbonil da reação de Maillard (1-, 3- e 4-desoxidicarbonil ou 1-, 3- e 4-desoxiglucosona). À medida que a reação prossegue, principalmente em condições de pH ácido (isto é, via 3-desoxiosona), o intermediário desidratado pode ciclizar para formar um derivado de furano, sendo aquele derivado de uma hexose o 5-hidroxiacetil-2-furaldeído, comumente conhecido como hidroximetilfurfural (HMF). Este composto pode também ser derivado de frutose pela via da reação de caramelização (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2017).

Ameur, Trystram e Birlouez-Aragon (2006) constataram que o acúmulo de 5-hidroxi metil-2-furfural (HMF) segue uma cinética de primeira ordem durante o cozimento e é altamente dependente da atividade da água, que deve atingir níveis inferiores a 0,4 para permitir uma formação significativa de HMF. Kocadağlı e Gökmen (2016) elaboraram um modelo mecanicista das reações de escurecimento não enzimático (Figura 3), de onde obtiveram o modelo cinético da formação de HMF (Equação 4.5).

$$\frac{d[HMF]}{dt} = k_{13}[3,4 - DG] + k_{15}[Int] - k_{19}[HMF] \quad (4.5)$$

Figura 3. Modelo mecanicista da formação de compostos  $\alpha$ -dicarbonil a partir da glicose na reação de Maillard e na caramelização. Glc: glicose; Fru: frutose; 1,2-D: 1,2-enediol; AA: aminoácidos totais; AP: produto Amadori; 1-DG: 1- desoxiglicose; 3-DG: 3-desoxiglicose; 3,4-didesoxiglicose; G: glicose; GO: glioxal; MG: metilglioxal; DA: diacetil; HMF: 5-hidroxi metil-2-furfural; Int: intermediário indeterminado; P: produtos.



Fonte: Adaptado de Kocadağlı e Gökmen (2016)

### 2.3 FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA NA COCÇÃO DE PÃES

É consenso entre grande parte dos autores que durante o assamento de um pão ocorre um fenômeno de transferência de calor e massa simultâneo em um meio poroso. Este sistema é

regido por dois princípios principais: O primeiro define a existência de uma frente de evaporação que separa crosta e miolo, e o segundo afirma que o miolo do pão se comporta segundo o princípio de evaporação-condensação de Watt (PAPASIDERO; MANENTI; PIERUCCI, 2015; PURLIS; SALVADORI, 2009c, 2009a; PUTRANTO; CHEN; ZHOU, 2015; THORVALDSSON; SKJÖLDEBRAND, 1998; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993).

A teoria de evaporação condensação pode ser dividido em quatro passos (PURLIS; SALVADORI, 2009a):

(1) A água evapora no lado mais quente das células de gás, absorvendo o calor latente da vaporização.

(2) O vapor migra pela fase gasosa.

(3) O vapor condensa no lado mais frio da célula de gás, liberando seu calor latente.

(4) O calor e a água são transportados por condução e difusão, respectivamente, através de uma membrana de massa para o lado mais quente da próxima célula de gás, na qual o processo se repete.

Quando a massa é transformada em miolo, a fase gasosa se torna contínua e o último passo não é necessário. A evaporação-condensação continuará até que a temperatura de todo o miolo atinja 100 °C (PURLIS; SALVADORI, 2009a).

A formação e o avanço de uma frente de evaporação em direção ao núcleo são responsáveis pelo desenvolvimento de uma crosta que restringe a difusão do vapor de água para a parte externa do pão. Assim, o pão pode ser considerado um sistema que contém três regiões diferentes (PURLIS; SALVADORI, 2009a; THORVALDSSON; JANESTAD, 1999; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993):

(1) Miolo: Zona interna úmida, onde a temperatura não excede 100 °C e a desidratação não ocorre.

(2) Crosta: Zona externa seca, onde a temperatura se eleva acima de 100 °C e ocorre a desidratação.

(3) Frente de evaporação: entre a migalha e a crosta, onde a temperatura é de aproximadamente 100 °C e a água evapora.

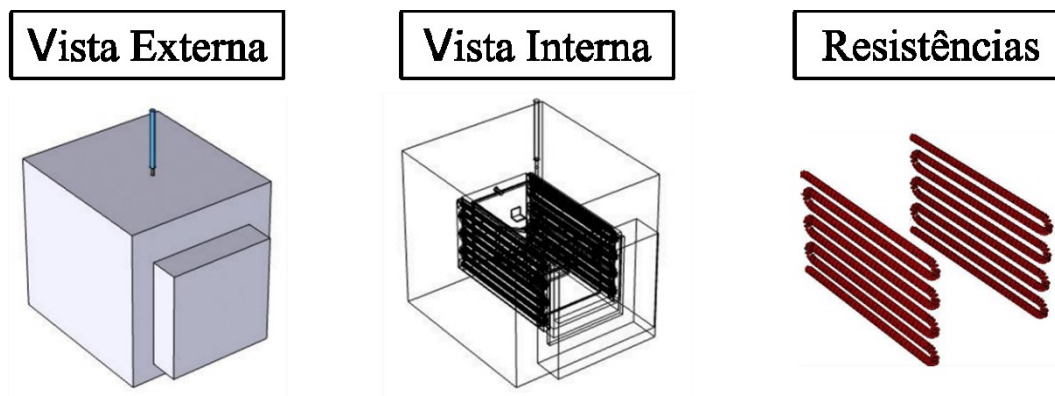
A existência de uma frente de evaporação faz com que o assamento de um pão seja considerado um problema de contorno móvel (MBP – do inglês moving boundary problem) (BONACINA et al., 1973).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 ADAPTAÇÃO DOS COMPONENTES DO FORNO

A cavidade controlada para o assamento dos pães foi adaptada a partir de um forno mufla (EDG 1800 EDGCON 1P, Brasil). O aquecimento do sistema ocorre a partir de resistências de dissiliceto de molibdênio localizadas nas laterais da mufla, representadas esquematicamente na Figura 4, e o isolamento externo da mufla é constituído por zircônia microporosa (Zircar Ceramics, Microsil, Estados Unidos), representado na visão externa da Figura 4.

Figura 4. Esquema das resistências da mufla.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

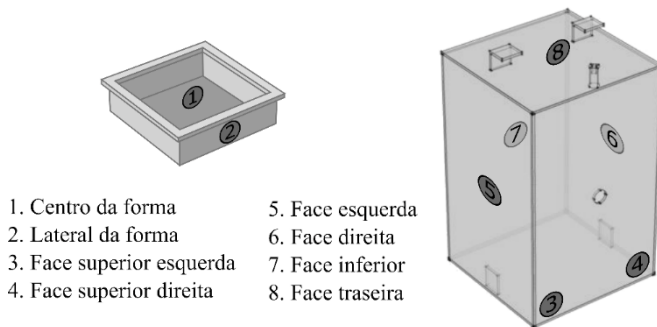
A fim de estabelecer um maior controle das propriedades do forno, uma caixa de aço inox foi construída com dimensões 96 mm x 96 mm x 150 mm, com uma saída de ar de 10mm de diâmetro localizada no centro geométrico da parede superior da caixa. A parede frontal da caixa foi construída de forma removível, com travas laterais e uma alça central, a fim de operar como uma tampa. Toda a caixa foi pintada internamente com uma tinta preta fosca resistente a altas temperaturas (spray alta temperatura Killing), com a finalidade de padronizar a emissividade interna das paredes ( $\varepsilon = 0,96$ ).

Para acompanhar as temperaturas das paredes da caixa, termopares tipo K (Chromel/Alumel) revestidos com fibra de vidro foram soldados com prata na face externa de cada lado. Nas paredes inferior e laterais (esquerda e direita) os termopares foram fixados no centro geométrico da parede (75 mm x 48 mm), da mesma forma na parede traseira da caixa (48 mm x 48 mm). Porém, na parede superior da caixa foram soldados dois termopares em posições simétricas, a uma distância frontal/lateral de 20 mm x 20 mm.

A fim de estudar o fluxo de calor no interior do forno, termopares tipo T (Iope, Modelo - A-TX-TF-TF-R30AWG, Brasil) foram posicionados na forma de assamento nas posições

central e fronto-lateral. Os termopares foram fixados na forma com fita Kapton de Poliamida resistente a altas temperaturas. O posicionamento dos termopares, tanto na forma quanto na caixa, pode ser observado no esquema da Figura 5.

Figura 5. Esquema da posição dos termopares no sistema do forno.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Na parte superior central da face traseira da caixa foi adaptado um cilindro oco de 13 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro, no qual adaptou-se um controlador PID (modelo REX – C100). Para evitar o deslocamento do sistema ao abrir e fechar a caixa, dois apoios de inox em formato L foram dispostos a uma distância lateral/inferior de 10 mm x 40 mm. Estes anexos podem ser observados no esquema da Figura 5.

O estudo do aquecimento do forno foi realizado em duplicata para cada condição de processo, representada pela temperatura do *setpoint* do controlador (180, 200 ou 220 °C). Ao atingir o estado estacionário, foram capturadas fotografias termográficas (FLIR systems, ThermaCAM T360, Suécia) do interior do forno a fim de observar o fluxo de calor no interior do forno. Este estudo inicial foi realizado para conhecer a distribuição de calor no forno e o tempo necessário para atingir o estado estacionário.

### 3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas a partir da formulação de pão descrita por Purlis e Salvadori (2007): farinha de trigo Nordeste tipo I (100 %), água (54,1 %), cloreto de sódio comercial Cisne (1,6 %), açúcar cristal União (1,6 %), margarina Delícia com 70% de lipídeos (1,6 %) e fermento biológico seco instantâneo Fleischmann (1,2 %). Os ingredientes serão misturados a mão até atingir a uniformidade, sendo então a massa sovada por 7 min em uma

batedeira orbital (Oster FPSTSM2710-057, China), utilizando batedor do tipo gancho, em velocidade constante.

Em seguida, amostras individuais esféricas de 60,5 g foram formadas e dispostas sob uma forma de alumínio quadrada com dimensões de 70 mm x 70 mm x 20 mm para a fermentação. O processo fermentativo ocorreu em uma estufa (Tecnal TE-394/2, Brasil), a uma temperatura de 38 °C, sendo este o ponto ótimo para o processo fermentativo da levedura *Saccharomyces cerevisiae* (WIGGINS; CAUVAIN, 2007). Dentro da estufa foram dispostas bandejas com água a fim de manter a umidade relativa acima de 75 %, evitando o ressecamento da crosta. A fermentação foi realizada pelo método direto, e cessada após 45 minutos.

### 3.3 EXPERIMENTOS DE ASSAMENTO

As amostras de massa foram assadas no forno mufla adaptado (EDG Equipamentos 1800 1P, Brasil) sob condições de convecção natural durante 30 minutos. Foram utilizadas três temperaturas de cozimento: 180, 200 e 220 °C. A temperatura do forno foi controlada utilizando um controlador PID (modelo REX – C100) equipado com um termopar tipo K fixado na posição superior central da face traseira da caixa do forno. A forma com a amostra foi disposta em um suporte posicionado a uma altura de 25 mm da base do forno. Cada um dos experimentos foi realizado em triplicata para cada condição de assamento.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

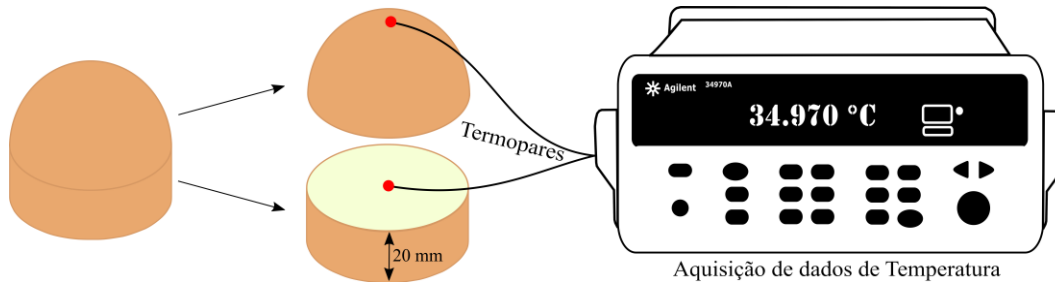
Durante o processo de assamento, foram retiradas amostras para a caracterização dos parâmetros físicos do produto durante o assamento. Foram realizados ensaios de temperatura, umidade, variação de massa, volume aparente e real, massa específica aparente, porosidade, diâmetro médio de poros, cor e espessura da crosta. Além destes, foram realizadas análises de 5-Hidroximetil-2-furfural na crosta do pão durante o assamento. Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento.

#### 3.4.1 Temperatura

Para o acompanhamento do perfil de temperatura do produto durante o assamento, dois termopares do tipo T (Iope, Modelo - A-TX-TF-TF-R30AWG, Brasil) foram posicionados na amostra. Um termopar foi introduzido no centro do miolo do pão, a uma altura de 20mm da base da forma, enquanto que o outro foi fixado no topo central da crosta superior do pão, como demonstra a figura 6. Um terceiro termopar tipo T foi posicionado na saída de ar do forno,

localizada no centro geométrico da face superior da caixa do forno. Além destas, as temperaturas das faces da caixa do forno também foram avaliadas durante o processo, com os termopares tipo K posicionados da forma como foram apresentados no item 3.1.

Figura 6. Esquema da posição dos termopares no pão.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Os dados de temperatura foram obtidos ininterruptamente (on-line) a partir de um sistema de aquisição (Agilent Technologies, Modelo – 34970A, Estados Unidos) em um intervalo de 10 em 10 segundos, durante todo o processo de assamento. Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento. Também foram capturadas fotografias termográficas (FLIR systems, ThermoCAM T360, Suécia) a fim de observar o fluxo de calor no interior do forno durante o assamento do pão. As termografias foram capturadas nos tempos 0, 15 e 30 minutos para cada condição de Forneamento.

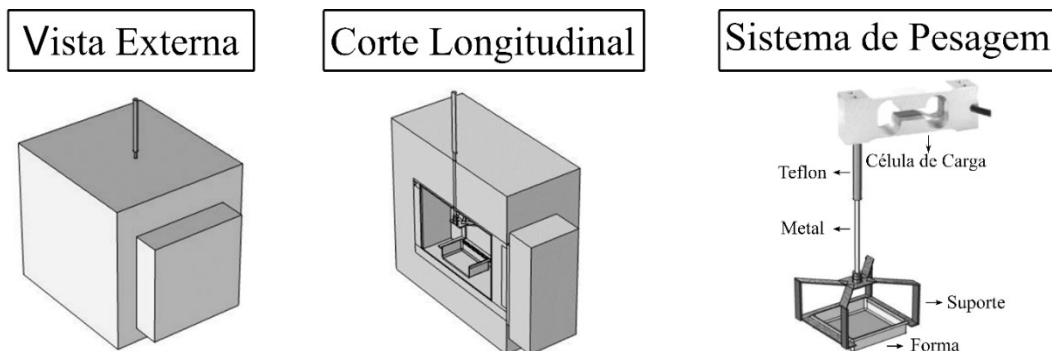
### 3.4.2 Variação de Massa

A variação temporal da massa durante o assamento do pão foi obtida a partir de uma célula de carga do tipo *single point* (Tedeia-Huntleigh Modelo 1006, VPG transducers, Estados Unidos) com capacidade máxima de 5 kg e exatidão de 0,2 g. A célula de carga foi ligada a um sistema de aquisição de dados conectado a um computador por uma interface eletrônica (Alfa Instrumentos, Modelo - 3102, Brasil), e os dados foram obtidos em intervalos de 30 segundos. Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento.

Para a realização dos experimentos de perda de massa foi construído um suporte com uma haste a fim de sustentar a forma. O suporte foi rosqueado em uma haste de metal (ambos pintados em tinta preta resistente a altas temperaturas), que, por sua vez, foi rosqueado a um cilindro de teflon que atuou como isolante, impedindo a fuga de calor através da haste de metal. A haste foi instalada de forma que o metal estivesse dentro do forno, enquanto que o teflon

permanecesse no exterior, no qual se ligava à célula de carga. O esquema do sistema de pesagem pode ser observado na Figura 7.

Figura 7. Esquema do sistema de pesagem.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

### 3.4.3 Umidade

Foram realizados dois tipos de determinação de umidade: a umidade pontual na crosta superior, crosta inferior, e centro; e umidade global, realizada no pão como um todo.

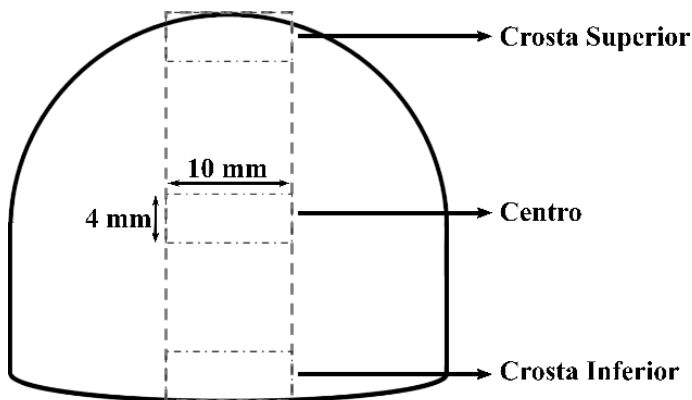
#### 3.4.3.1. Umidade Pontual

Assim que retiradas do forno, ainda quentes, a parte central das amostras de pão foram cortadas em um paralelepípedo de base 10 mm x 10 mm. A partir deste sólido, três amostras de 4 mm de altura foram retiradas, a primeira a partir da crosta superior, a segunda com a partir de uma distância de 20 mm da base do pão, e a terceira a partir da crosta inferior. As amostras foram acondicionadas em tubos falcon previamente pesados até atingirem a temperatura ambiente, em seguida os tubos com as amostras foram novamente pesados, obtendo a massa úmida da amostra. A Figura 8 mostra um esquema da posição das amostras.

A determinação de umidade foi realizada pelo método gravimétrico (Shimadzu, Modelo - AY220, Filipinas com precisão de 0,0001 g) utilizando uma estufa com circulação de ar (Tecnal TE-394/2, Brasil), a 105 °C por 24 horas. Este experimento foi realizado de forma destrutiva, em intervalos de 3 minutos, durante os 30 minutos de assamento. Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento.



Figura 8. Esquema da posição das amostras para experimento de umidade pontual.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

#### 3.4.3.2. Umidade Global

Uma amostra de pão inteira foi submetida a secagem em estufa com circulação de ar (Tecnal TE-394/2, Brasil), a 105 °C por 24 horas, para a determinação do teor de matéria seca do produto. Em posse deste dado, a perda de massa foi convertida em umidade global em base seca, a partir da Equação 3.1.

$$U = \left( \frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \quad (3.1)$$

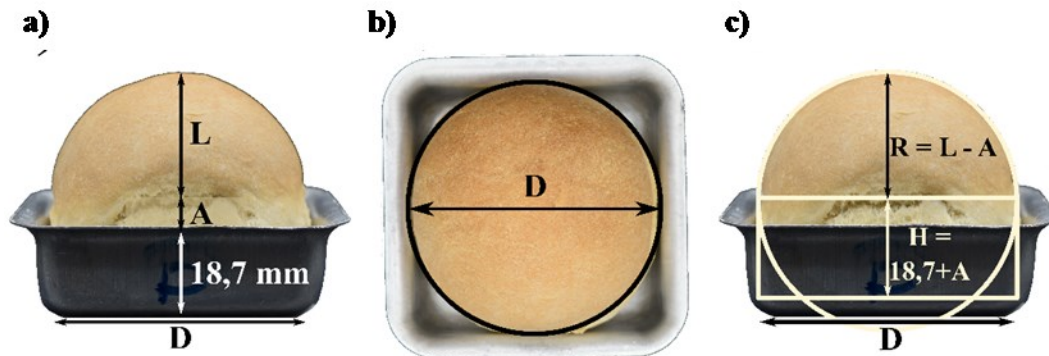
Onde U é o conteúdo de água em base seca,  $m_u$  é a massa úmida da amostra no tempo t (g) e  $m_s$  é a massa seca da amostra (g). Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento.

#### 3.4.4 Volume Aparente

O volume aparente do pão foi obtido a partir de análise dimensional, assim como feito por Mondal e Datta (2010). Em intervalos de 3 minutos o pão foi retirado do forno e disposto no interior de uma câmara colorimétrica equipada com padrão de luz D65. Foram retiradas duas fotos, uma no plano superior e outra no plano frontal do pão, a partir das quais, com o auxílio do software Image J (National Institutes of Health, EUA), suas dimensões foram obtidas.

Sabendo que a forma possui uma profundidade de 18,7mm, foram obtidos através da imagem as seguintes dimensões: A altura do pão acima da forma (L) e o diâmetro máximo do pão (D), como mostrado na Figura 9 a) e b). O parâmetro A foi estabelecido como a diferença de altura adicionada a L a fim de obter um raio (R) que seja metade do diâmetro (D) (Figura 9 c)). Desta forma a geometria do pão foi definida como um cilindro de diâmetro D e altura H e um hemisfério de esfera de Raio R, como demonstrado no esquema da Figura 10.

Figura 9. Imagens das dimensões do pão.



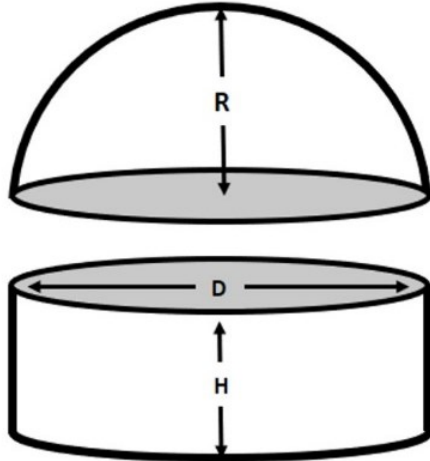
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Desta forma, o volume do pão foi definido como o volume combinado do cilindro e do hemisfério de esfera que o compõe, A partir da equação 3.2.

$$V = \frac{2}{3}\pi R^3 + \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 H \quad (3.2)$$

Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento.

Figura 10. Esquema das dimensões do pão.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

### 3.4.5 Porosidade, Volume Real e Massa Específica

A amostra de pão foi pesada e disposta no porta-amostras do picnômetro de ar helio (Micromeritics, Accupyc 1340, Estados Unidos). Em seguida, o peso da amostra foi aferido e a máquina funcionou por cerca de 30 min. O picnômetro forneceu a massa específica real e o volume real do produto. A massa específica aparente foi calculada a partir do volume aparente aferido. Finalmente, a porosidade do pão foi calculada usando a densidade aparente e verdadeira do pão a partir da equação 3.3 (Datta et al., 2007).

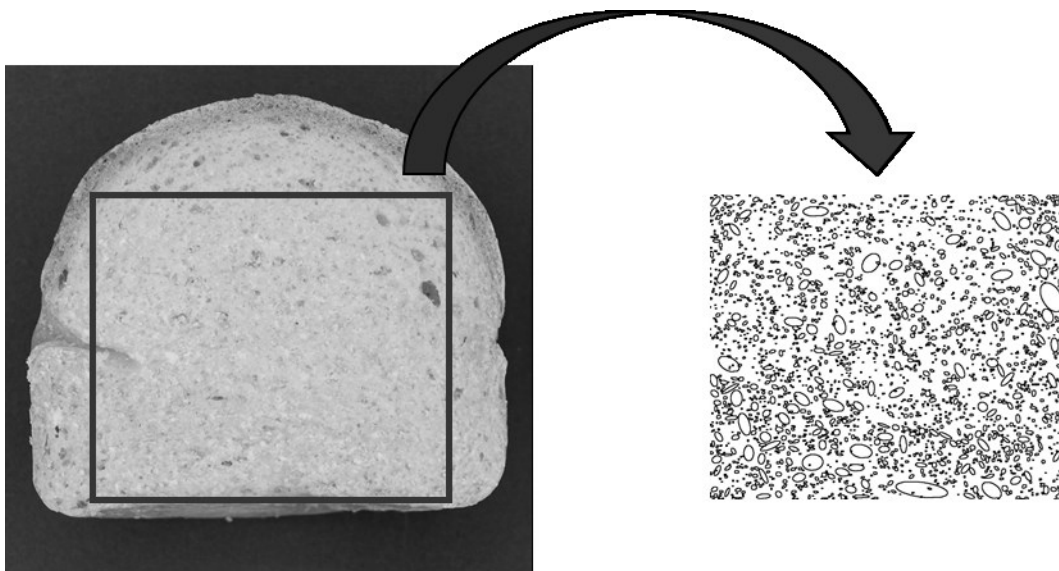
$$\text{Porosidade } (\varphi) = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{real}} \quad (3.3)$$

Onde  $\rho_{app}$  é a densidade aparente da amostra e  $\rho_{real}$  é a densidade real da amostra.

### 3.4.6 Análise de estrutura do miolo

Para a realização da análise da estrutura do miolo. As amostras de pão foram mantidas a 4 °C por 24 h para endurecer. As amostras foram cortadas ao meio no eixo longitudinal e as duas metades foram dispostas em câmara colorimétrica de fundo preto equipada com luz branca (Padrão de iluminação D65), sendo fotografadas com uma câmera digital colorida (Nikon D5500, Japão). A imagem capturada foi analisada usando o software Image J (Instituto Nacional de Saúde, Bethesda, MD, EUA), seguindo a metodologia utilizada por Datta et al., (2007) e Jha et al., (2017) que utiliza o contraste entre as duas fases (poros e parte sólida) da imagem. Na primeira etapa da análise, a calibração da medição de pixels para a unidade baseada em mm é realizada a partir da fotografia, adicionando um padrão milimétrico próximo ao pão no momento da retirada da fotografia. A imagem então é convertida para o nível de cinza de 8 bits seguido pela criação de uma máscara para o tratamento da imagem. Finalmente, um procedimento de limiar (*thresholding*) foi aplicado para identificar os poros da estrutura do miolo. Para manter a uniformidade entre as amostras, foi utilizado sempre o mesmo valor para o *thresholding*. O resultado obtido fornece a aproximação da área de cada poro à área de uma elipse equivalente (Figura 11).

Figura 11. Esquema da análise da estrutura do miolo.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento. Apenas amostras do tempo final de cozimento (30 minutos) foram analisadas.

### 3.4.7 Medidas de Cor

As imagens foram capturadas usando uma câmera digital colorida (Nikon D5500, Japão) com uma resolução de  $4496 \times 3000$  pixels e uma câmera colorimétrica de fundo preto equipada com luz branca (Padrão de iluminação D65). As imagens foram coletadas em um intervalo de três minutos, durante todo o processo de cozimento do produto, a fim de se obter a evolução do escurecimento do pão. As imagens digitais foram obtidas utilizando o software ImageJ (Instituto Nacional de Saúde, Bethesda, MD, EUA), sendo aprimoradas, tratadas e convertidas para o espaço de cor CIE  $L^*a^*b^*$ . Após a obtenção dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foi determinada a Evolução de cor total, a partir da equação 3.4.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_{Ref}^*)^2 + (a^* - a_{Ref}^*)^2 + (b^* - b_{Ref}^*)^2} \quad (3.4)$$

Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada condição de Forneamento.

### 3.4.8 Espessura da crosta

As medidas da espessura da crosta foram analisadas com o auxílio de um micrômetro a partir de análise visual. As medidas foram realizadas em triplicata, em intervalos de 3 minutos para cada uma das condições de Forneamento.

## 3.5 FORMAÇÃO DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURAL

### 3.5.1 Preparo da Amostra

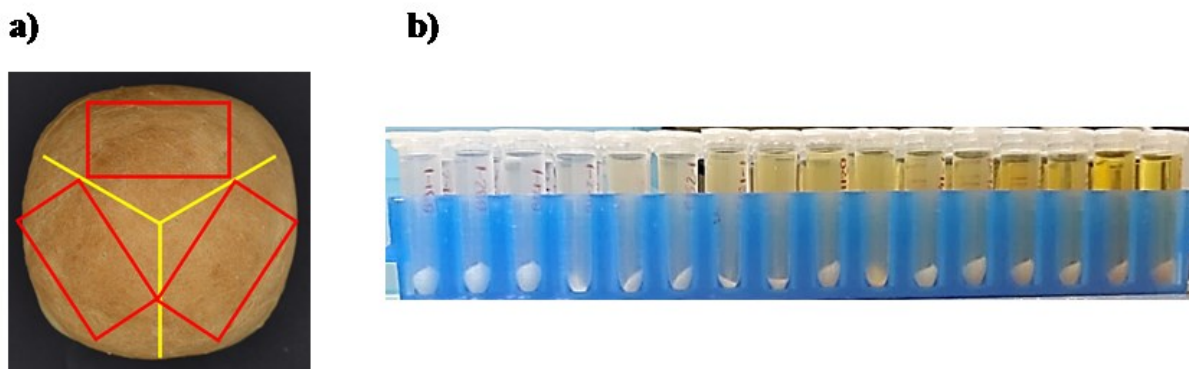
Para a realização dos experimentos de HMF, foram coletadas amostras em duplicata para cada condição de assamento (180, 200 e 220 °C). As amostras foram coletadas em intervalos de 3 minutos durante o processo.

A fim de estabelecer uma correlação entre a formação de HMF e a cor da superfície do pão, A crosta foi dividida em 3 partes, como mostrado na Figura 12a). Desta forma, foi realizada a medida dos parâmetros de cor em cada uma das subdivisões da crosta (Figura 12a - região destacada em vermelho), que em seguida foram trituradas para posterior extração.

Para a extração, 1g de amostras da crosta do pão previamente triturada (100 mesh) foram acondicionadas em tubos de polipropileno com capacidade para 50 ml sendo adicionada 5 g de água ultra-pura foi. Em seguida os tubos foram submetidos à banho ultrassônico por 30 minutos. O sobrenadante obtido foi submetido à centrifugação durante 10 minutos a 14000rpm, a fim de

separar a fase sólida. Os extratos obtidos (Figura 12b) foram utilizados para determinação do teor de HMF.

Figura 12. a) Subdivisão da crosta para extração de HMF. b) Extratos obtidos.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

### 3.5.2 Determinação da concentração de HMF

As concentrações de 5-HMF foram determinadas por metodologia descrita segundo Rizelio e colaboradores (2012) utilizando método de MECK (*Do inglês: Micellar electrokinetic chromatography*) com detecção por DAD (*Do inglês: Diode array detector*), e os resultados expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Para a quantificação, 450  $\mu\text{L}$  do sobrenadante extraído da crosta do pão foi adicionado de 50  $\mu\text{L}$  de solução padrão de cafeína ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) como padrão interno. A mistura homogeneizada foi injetada diretamente no sistema de Eletroforese Capilar (Agilent Technologies, modelo 7100, Estados Unidos), de acordo com o descrito na metodologia aplicada. Para a curva padrão foi preparada uma solução estoque de padrão de 5-HMF na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  em metanol e estocada a  $-4 \text{ }^\circ\text{C}$  até a realização das análises.

As condições de separação utilizadas no método foram: eletrólito composto de tetraborato de sódio (TBS)  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , dodecil sulfato de sódio (SDS)  $120 \text{ mmol L}^{-1}$ , em pH 9,3; capilar de 32 cm de comprimento total, 8,5 cm de comprimento efetivo e 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno; injeção hidrodinâmica a -50 mbar por 3 segundos; voltagem de -15 kV; temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; e detecção direta em 284 nm.

## 3.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Todos os resultados experimentais foram analisados a partir de análise de variância (ANOVA) no nível de probabilidade de 95%. No caso de efeitos significativos ( $p < 0,05$ ), as médias foram comparadas pelo teste de Tukey.

O desenvolvimento da cor da crosta de pão durante o Forneamento foi modelado matematicamente. Considerando a hipótese de que a cor do pão sofre mudanças em função da temperatura da crosta, exclusivamente. Modelos sigmoides foram propostos relacionando cada um dos parâmetros de cor do espaço CIE L\*a\*b\* à temperatura da superfície ( $T_s$ ) a partir da equação 4.1.

$$Y^* = Y_{\infty}^* + \frac{Y_0^* - Y_{\infty}^*}{\left(1 + \left(\frac{T_s}{A}\right)^k\right)^B} \quad (3.5)$$

Onde  $Y^*$  é a evolução do parâmetro de cor ( $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  ou  $\Delta E^*$ ),  $Y_{\infty}^*$  é a assíntota superior da curva (valor máximo de  $Y^*$ );  $Y_0^* = \acute{E}$  a assíntota inferior da curva (valor mínimo de  $Y^*$ );  $k$  é a máxima taxa de aumento da função (inclinação de Hill);  $A$  é o ponto de inflexão da curva e  $B$  é o fator de simetria da curva, se  $B=1$ , a curva é simétrica.

Para o parâmetro de amarelamento ( $b^*$ ) foi possível perceber a ocorrência de um decaimento linear da intensidade da cor a partir de 162,96 °C. Desta forma, o modelo para este parâmetro foi definido como:

$$b^* = \begin{cases} b_{\infty}^* + \frac{b_0^* - b_{\infty}^*}{\left(1 + \left(\frac{T_s}{A}\right)^k\right)^B} & \text{se } T_s < 162,96 \text{ } ^\circ\text{C} \\ aT_s + b & \text{se } T_s \geq 162,96 \text{ } ^\circ\text{C} \end{cases} \quad (3.6)$$

O desempenho dos modelos propostos foi medido comparando valores experimentais e previstos. Para esse objetivo, foram calculados a raiz quadrada do erro médio (RMSE – equação 3.7) e o fator de determinação ( $R^2$  - equação 3.8).

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Z_{f_i} - Z_{o_i})^2}{N}} \quad (3.7)$$

$$R^2 = \left( \frac{\sum (Z_{f_i} - \bar{Z}_{f_i})(Z_{o_i} - \bar{Z}_{o_i})}{\sqrt{\sum (Z_{f_i} - \bar{Z}_{f_i})^2 \sum (Z_{o_i} - \bar{Z}_{o_i})^2}} \right)^2 \quad (3.8)$$

Onde  $Z_f$  é o valor previsto,  $Z_o$  é o valor observado, e  $N$  é o tamanho da amostra.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTUDO DA CAVIDADE

Na Figura 13 pode-se observar a evolução temporal da temperatura dos termopares fixados na cavidade do forno, durante o seu aquecimento. Foi constatado, em todas as condições de Forneamento, que a temperatura do sistema entra em estado estacionário a partir de 60 minutos de funcionamento do forno. Cada um dos termopares apresentou o mesmo perfil de aquecimento para as três condições de assamento utilizada (180, 200 ou 220 °C).

As temperaturas das paredes laterais do forno (Figura 13a) foram as que apresentaram temperaturas mais elevadas, uma vez que são as paredes mais próximas das resistências. No estado estacionário estas se mantiveram a uma temperatura de 20 °C acima do *Setpoint* do controlador. Também é possível observar que as curvas de aquecimento dos termopares da esquerda e direita se sobrepõem, indicando a simetria da cavidade.

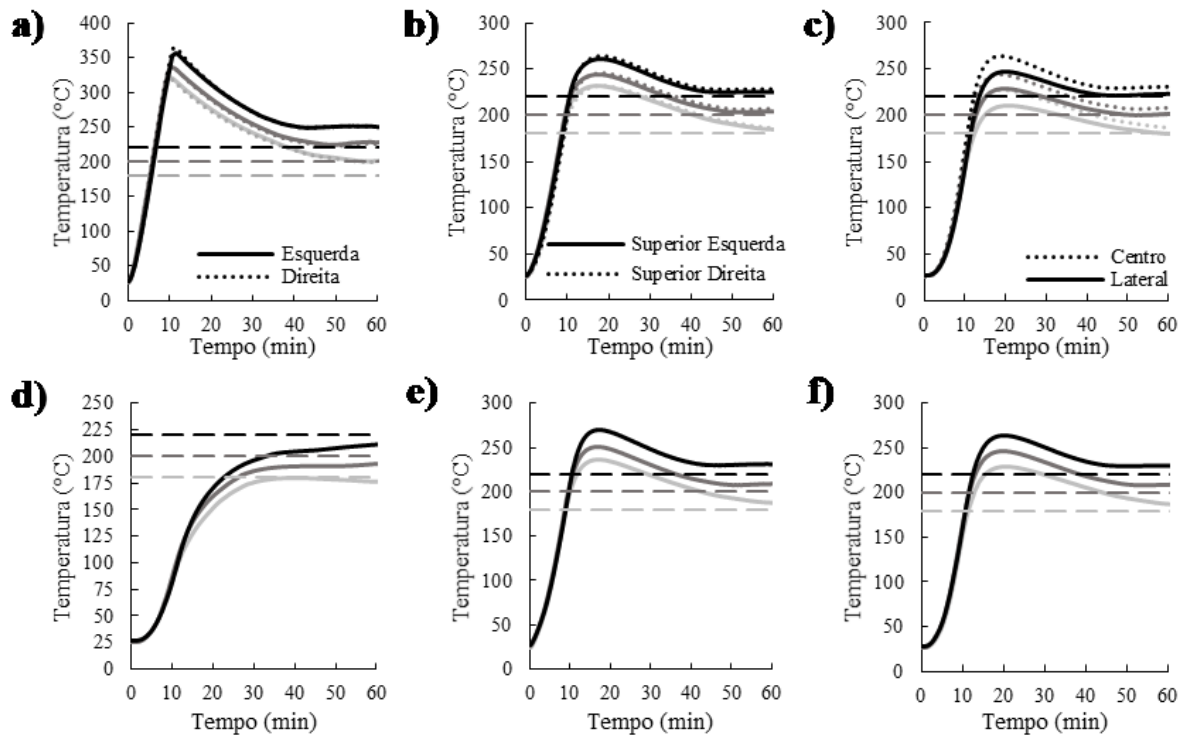
A Figura 13b apresenta a evolução temporal da temperatura dos termopares localizados simetricamente na superfície superior da caixa. Observa-se que esta evolução em ambos foi muito próxima, confirmando a simetria térmica do sistema. O fato de a cavidade apresentar-se longitudinalmente simétrica garante um maior controle do processo de assamento e consequentemente o controle das alterações sofridas pelo pão.

O termopar localizado no centro da forma apresentou valores de temperatura superiores aos valores do termopar da lateral frontal da forma (Figura 13c). Isto ocorreu durante o aquecimento e na operação em estado estacionário, e é devido à dissipação de calor pela vedação da porta do forno.

A parede inferior apresenta um perfil de aquecimento diferente dos demais pontos da cavidade (Figura 13d). Esta região não apresenta um pico de aquecimento, desta forma, a temperatura máxima atingida por ela é a do *setpoint* do controlador. Este fenômeno pode estar ocorrendo, dentre outros fatores, pelo efeito de flutuação que impulsiona o ar quente para cima (MISTRY et al., 2006).

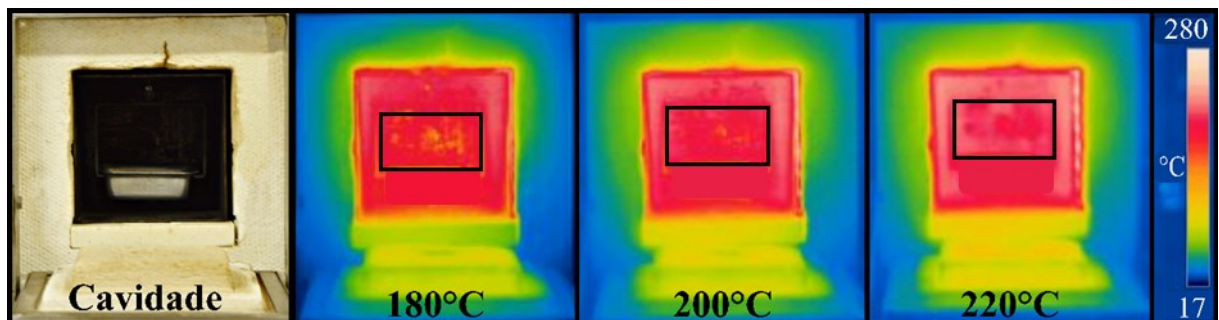
A evolução temporal da temperatura do termopar da parede traseira é similar ao apresentado pela saída de ar do sistema localizado no centro da parede superior, como pode ser observado nas Figuras 13e e 13f. Ambos os termopares apresentam, no estado estacionário, uma temperatura de 10 °C acima da do *setpoint* do controlador.

Figura 13. Evolução temporal das temperaturas da cavidade do forno durante o aquecimento: a) Paredes laterais, b) Parede Superior, c) Forma, d) Parede Inferior, e) Parede Traseira, f) Saída de ar. Cinza claro: 180 °C, cinza escuro: 200°C, preto: 220 °C; linha tracejada: setpoint do controlador.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 14. Imagens termográficas do perfil de temperatura do forno no estado estacionário.



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Na Figura 14 estão apresentadas as imagens termográficas da cavidade do forno durante o estado estacionário. Para a condição de assamento de 180 °C, o centro do forno (região destacada) apresentou uma temperatura média de 185,6 °C e os pontos mais frio e mais quente desta região apresentaram 138,3 e 197,0 °C, respectivamente. Para a condição de 200 °C o centro do forno apresentou uma temperatura média de 205,2 °C e os pontos mais frio e mais quente desta região apresentaram 164,5 e 218,5 °C, respectivamente. E, por fim, para a condição



de 220 °C o centro do forno apresentou uma temperatura média de 225,2 °C e os pontos mais frio e mais quente desta região apresentaram 200,0 e 238,8 °C, respectivamente.

## 4.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO PÃO DURANTE O ASSAMENTO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos do estudo das propriedades físicas do pão durante o assamento. Este tópico abordará a evolução temporal, durante o assamento, das seguintes propriedades: Temperatura, Variação da massa, Umidade, Volume, Porosidade, Estrutura do miolo, Espessura da crosta e Mudança de cor.

### 4.2.1 Temperatura

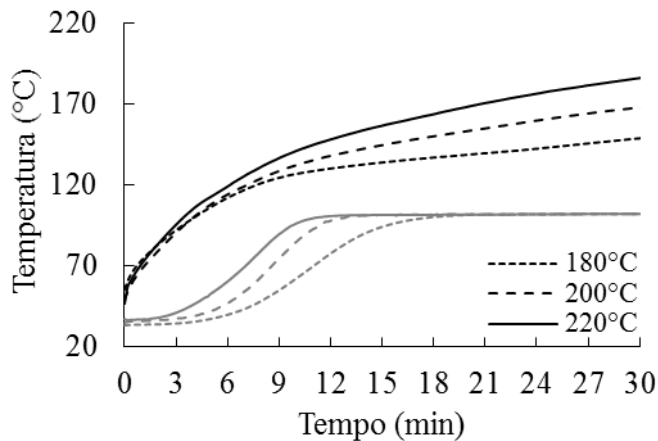
Ao analisar a evolução temporal da temperatura da superfície durante o assamento (Figura 15 – em preto), observa-se que a taxa de aquecimento é máxima no início do processo, com valores de  $22,0 \pm 1,0$  °C/min para as três condições de Assamento. Porém ao decorrer do processo essa taxa tende a diminuir, e a temperatura tende assintoticamente a temperatura do ar no interior do forno. Khan e colaboradores (2018) associam esta alta taxa de aquecimento inicial na superfície à rápida formação de crosta do produto.

No centro do miolo do pão (Figura 15 – em cinza) observa-se que a temperatura aumenta levemente nos primeiros minutos, uma vez que a energia inicial está sendo absorvida pela evaporação na superfície, e com isso o gradiente térmico ainda não foi estabelecido (KHAN et al., 2018; PURLIS; SALVADORI, 2009a). Seguido por um aumento rápido da taxa de aquecimento, que obtém seu máximo em valores de 8,0; 11,7 e 10,6 °C/min para as condições de 180, 200 e 220 °C, respectivamente. Porém ao decorrer de 17, 13 e 11 minutos (180, 200 e 220 °C, respectivamente) a temperatura do miolo atinge um platô próximo a 100 °C, que ocorre devido ao fenômeno de evaporação-condensação de Watt, que não permite temperaturas superiores a de ebulição da água (PURLIS; SALVADORI, 2009a).

Desta forma é possível observar três regiões nas quais a temperatura evolui de formas distintas no interior do pão: Uma região periférica (crosta), que rapidamente atinge temperaturas superiores a 100 °C; uma frente de evaporação móvel, que mantém-se sempre a 100 °C; e uma região interna (miolo) que tende, assintoticamente, à 100 °C (PURLIS; SALVADORI, 2009a; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993). Este perfil de aquecimento tem sido relatado por diversos autores ao decorrer dos anos (CHHANWAL et al., 2011; JEFFERSON; LACEY; SADD, 2007; LE-BAIL et al., 2011; LUCAS et al., 2015; NICOLAS

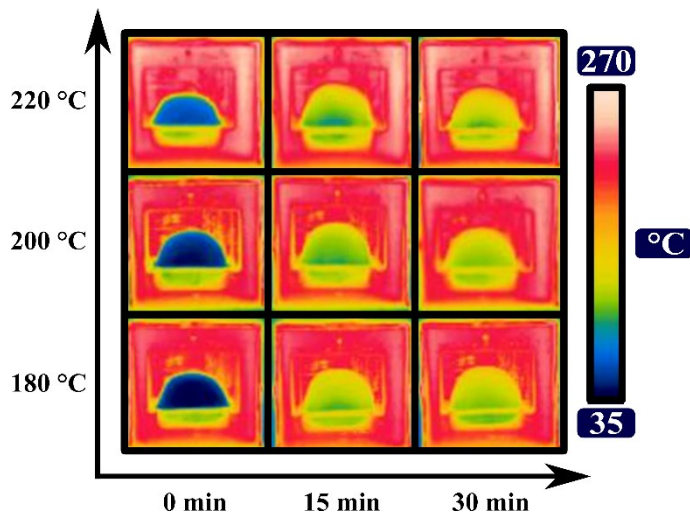
et al., 2014; PAPASIDERO; MANENTI; PIERUCCI, 2015; PLOTEAU; NICOLAS; GLOUANNEC, 2012; PURLIS, 2011; PURLIS; SALVADORI, 2009a; PUTRANTO; CHEN; ZHOU, 2015; SOMMIER et al., 2005; THORVALDSSON; SKJÖLDEBRAND, 1998; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993; ZHANG; DATTA, 2006).

Figura 15. Evolução temporal das temperaturas da crosta e miolo do pão durante o assamento. Cinza: miolo, preto: superfície.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 16. Imagens Termográficas da cavidade durante o assamento do pão.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Na figura 16 é possível analisar o aquecimento do pão durante o assamento a partir de imagens termográficas. Ao decorrer de 15 minutos de assamento, para as condições de assamento em 200 e 220 °C, é possível observar uma região mais fria próxima à forma, enquanto que na condição de 180 °C essa região fria é substancialmente menor. Wiggins e Cauvain (2007) explicam que a expansão do pão no Forneamento gera uma faixa retalhada

nesta região, na junção entre a casca superior e as laterais (Figura 17). Uma vez que o centro do miolo do pão atinge o platô de 100 °C, o vapor de água migra do centro para as extremidades do pão, tornando-se mais intenso nestas fissuras, gerando umidade nesta região.

Figura 17. Faixa retalhada na junção da crosta superior e laterais.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Desta forma, ao decorridos 15 minutos de assamento, os pães submetidos à 200 e 220 °C já atingiram o platô de temperatura no centro, o que faz com que apresente uma temperatura de bulbo úmido em suas fissuras laterais. Porém o pão submetido à 180 °C ainda não chegou a atingir o platô, o que faz com que esta região apareça mais quente do que a das demais condições nas termografias.

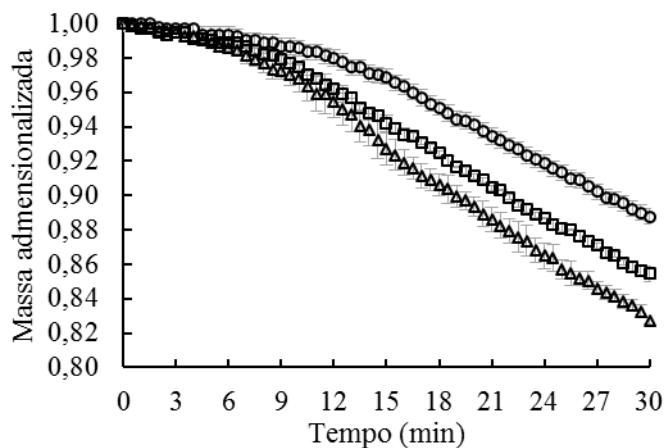
#### 4.2.2 Variação da Massa

Os pães submetidos a temperaturas de assamento de 180, 200 e 220 °C obtiveram uma variação total de massa de 11, 15 e 17%, respectivamente, ao fim do processo (Figura 18). Zhang e Datta (2006) consideram que toda a massa perdida durante o processo de cozimento advém do vapor de água, desta forma, é possível obter dados de umidade total do produto a partir da perda de massa.

Purlis e Salvadori (2009) obtiveram valores similares de variação da massa para pães com 100 g de massa inicial e elaborados com a mesma formulação. Segundo estes autores, os pães submetidos a 200 °C apresentaram uma redução na massa de cerca de 15%. Pães assados a 220°C tiveram perda de massa próximo de 16%. Papasidero, Manenti e Pierucci (2015) assaram 810 g de pão italiano a 200 °C e observaram a perda total de massa de cerca de 10%. Sommier

e colaboradores (2005) Obtiveram uma perda total de massa de aproximadamente 18% durante o assamento de 705 g de pão francês a 250 °C.

Figura 18. Evolução temporal da massa adimensionalizada ( $M/M_0$ ) do pão durante o assamento. ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



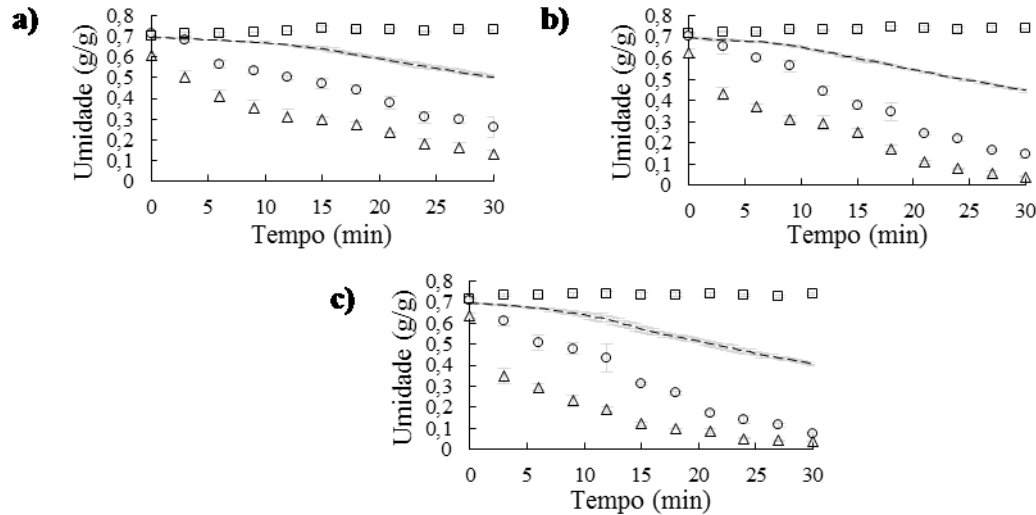
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

#### 4.2.3 Umidade e Espessura da crosta

A perda total de umidade dos pães foi igual, em termo de percentual, à perda total de massa para cada condição de assamento. Os valores finais de umidade total foram 0,40; 0,45 e 0,50 g/g em base seca para as condições de 180, 200 e 220 °C respectivamente (Figura 19). Um resultado similar foi encontrado por Zhang e Datta (2006), na qual a umidade final do pão, assado à uma temperatura de 190 °C, foi 0,40 em base seca ao fim do processo.

No centro do pão observou-se um aumento do conteúdo de água em relação ao inicial em todas as condições de assamento, chegando a até 4,2% na condição 200 °C (Figura 19.b). Este fenômeno ocorre devido ao princípio de evaporação-condensação no meio poroso. Quando se inicia a secagem da crosta, a água líquida contida no miolo tangente à crosta evapora e este vapor difunde para a superfície ou para o centro. A fração de vapor que difunde em direção ao centro do pão, atinge a barreira entre o miolo esponjoso e a massa crua. O vapor de água então condensa, liberando calor latente, que gelatiniza o amido, que por sua vez, absorve a água, desta forma, o fluxo de massa do vapor de água é empurrado para o centro. Quando não há mais massa crua no pão, a concentração de água aumenta no centro até que a temperatura central atinja 100 °C e nenhum gradiente de temperatura permaneça. Neste momento, observa-se que há um aumento na taxa de secagem do pão como um todo (PURLIS; SALVADORI, 2009a, 2010; THORVALDSSON; SKJÖLDEBRAND, 1998).

Figura 19. Evolução temporal da umidade em base seca do pão durante o assamento: a) 180 °C; b) 200 °C; c) 220 °C; (- - -) umidade total medida online; ( $\Delta$ ) crosta superior; ( $\square$ ) miolo; ( $\circ$ ) crosta inferior.



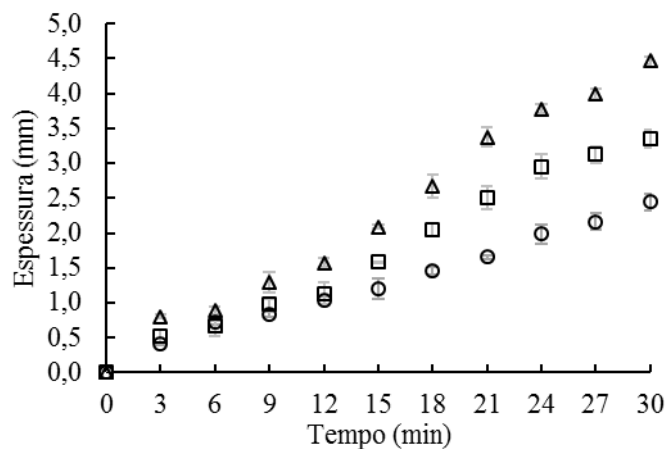
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

É possível observar que, durante todo o processo, a umidade da crosta inferior mantém-se superior à da crosta superior (Figura 19) devido à presença da forma. Este bloqueio ocorre quando o vapor não é capaz de escapar com facilidade entre a peça de massa e a forma, formando bolsas de alta pressão que aprisionam o vapor, causando bolhas nas crostas inferior e laterais do pão, e, conseqüentemente, elevando a quantidade de água na região (WIGGINS; CAUVAIN, 2007).

Na Figura 20 observa-se a evolução temporal da espessura da crosta superior do pão ao decorrer do assamento. Zhang e colaboradores (2007), afirmam que espessura da crosta define a distância que a frente de evaporação se encontra da superfície do pão, sendo esta aposição em que a temperatura é 100 °C. Entretanto, Jefferson, Lacey e Sadd (2006) definem a espessura da crosta como a distância entre a superfície até o ponto em que a massa específica do pão é igual à da massa crua.

Nota-se que a espessura da crosta apresenta uma evolução linear ao decorrer do tempo. Este perfil linear corrobora com o descrito anteriormente por outros autores (PURLIS; SALVADORI, 2010; VANIN; LUCAS; TRYSTRAM, 2009; WAGNER et al., 2007; ZANONI; PERI; PIERUCCI, 1993).

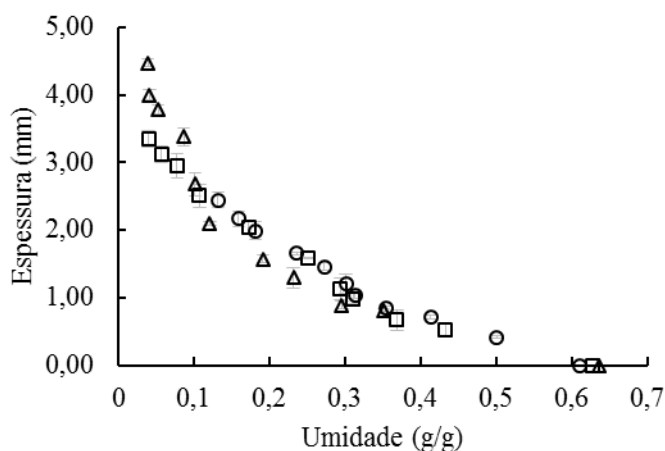
Figura 20. Evolução Temporal da espessura da crosta durante o assamento. ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Foi possível observar que a espessura apresentou uma correlação direta com a umidade da crosta (Figura 21). Uma vez que a espessura padrão utilizada na análise de umidade da crosta foi de 4 mm, o teor de umidade da região tende a decrescer, até que esta seja a espessura da crosta. Purlis e Salvadori (2010) afirmam que o limite da frente de evaporação é o ponto no qual o gradiente de umidade atinge o seu mínimo. Desta forma, uma vez que a frente de evaporação alcança a marca de 4 mm, aos 27 minutos da condição de 220 °C, o fluxo de água na região passa a ser constante, uma vez que toda ela passa a ser considerada crosta. Isso pode ser observado na Figura 19c, na qual a umidade da crosta passa a ser constante a partir de 27 minutos.

Figura 21. Correlação entre a espessura e a umidade da crosta do pão. ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

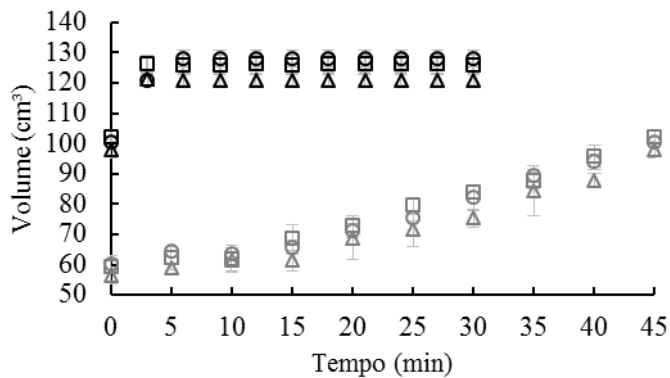
#### 4.2.4 Volume e Porosidade

O volume da massa durante a fermentação apresentou um aumento de 66,25% em relação ao volume inicial. Todavia, durante o assamento, o aumento ocorreu durante os primeiros minutos do processo, e foi de um total de 93,85; 89,55 e 89,75% para as condições de 180, 200 e 220°C, respectivamente.

Na Figura 22 nota-se que em 3 minutos de assamento o pão já havia atingido o máximo do seu volume quando submetido a 200 e 220 °C. Na condição de 180°C o pão permanece expandindo até 6 minutos de assamento. Isso ocorre devido ao avanço da frente de evaporação, que ocasiona a queda do teor de umidade e o aumento da espessura da crosta. A formação de crosta cessa a expansão, causando o colapso das bolhas de gás na superfície externa do produto (JEFFERSON; LACEY; SADD, 2006; WIGGINS; CAUVAIN, 2007).

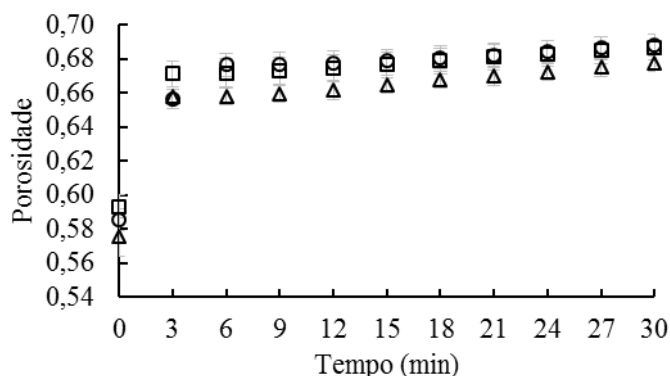
Ao final do processo de fermentação, todos os pães apresentaram o mesmo volume, ao nível de 0,05 de significância. Porém, o volume ao final do processo de assamento foi significativamente menor nos pães submetidos a 220°C. Zhang e Datta (2006) explicam que o volume do pão é menor quando submetido à temperaturas mais altas, pois estas reduzem o tempo de atividade do fermento, que deixa de ser viável a 55 °C. Ao mesmo tempo, a gelatinização do amido ocorre mais precocemente quando submetido a temperaturas superiores, aumentando a resistência mecânica da crosta, que dificulta a expansão.

Figura 22. Evolução temporal do volume do pão durante a fermentação e assamento. Cinza: Fermentação; Preto: Assamento; ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 23. Evolução temporal da porosidade do pão durante o assamento. ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.

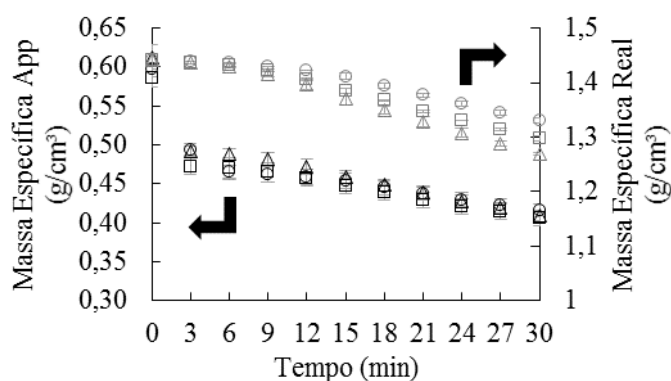


Fonte: Elaborado pela autora (2020).

De forma similar ao observado na evolução do volume, a porosidade evolui rapidamente durante os primeiros minutos de assamento (Figura 23) devido à rápida diminuição da massa específica associada à expansão (Figura 24). Porém, após os primeiros 6 minutos de assamento, a porosidade do produto permanece crescendo levemente, devido à diminuição da massa específica real associada à variação de massa do produto (Figura 24). Desta forma, uma vez que a condição de assamento de 220°C ocasiona uma diminuição mais expressiva da massa, a porosidade dos pães submetidos às três condições mostra uma tendência a se igualar.

Figura 24. Evolução temporal da Massa específica real e aparente do pão durante o assamento.

( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

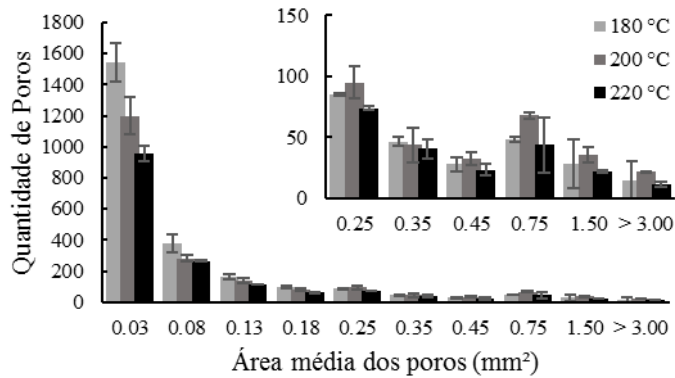
#### 4.2.5 Estrutura do Miolo

No estudo da estrutura do miolo (Figura 25), constatou-se que os pães submetidos à temperatura de 220 °C uma quantidade menor de poros grandes e pequenos. Isto corrobora com o apresentado na análise da expansão volumétrica, uma vez que o centro do pão atinge rapidamente a temperatura de inativação da levedura, que impede a abertura de novos poros de



menor área. E, por sua vez, a gelatinização do amido ocorre muito rapidamente, que impede a expansão dos poros já existentes (PURLIS, 2010; ZHANG; DATTA, 2006).

Figura 25. Área média dos poros de pães submetidos a diferentes temperaturas de Forneamento.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Ao comparar a estrutura do miolo dos pães submetidos à 180 e 200 °C, é possível observar que os submetidos à uma temperatura de assamento inferior apresenta uma maior quantidade de poros pequenos (< 0,2 mm²). Todavia os pães submetidos ao assamento na temperatura de 200 °C possui uma quantidade superior de poros grandes (> 0,2 mm²).

Durante o assamento, o centro do pão passa por um tempo extra de fermentação, até atingir 50 °C, isso faz com que haja a abertura de novos poros pequenos na rede do glúten. Uma vez que o miolo pão submetido à 180 °C leva mais tempo para atingir a temperatura de inativação do fermento, a formação de uma maior quantidade de poros pequenos é favorecida (WIGGINS; CAUVAIN, 2007; ZHANG; DATTA, 2006).

Porém, a expansão térmica do CO<sub>2</sub> e do vapor de água no interior dos poros podem levar ao rompimento da célula do glúten, que ocasiona a fusão das bolhas de gás do miolo do pão. Uma vez submetido a temperaturas superiores, porém não tão elevadas para ocasionar a gelatinização do amido, as bolhas do miolo do pão submetido à 200 °C acabam se fundindo às bolhas circunvizinhas, gerando uma quantidade maior de bolhas grandes (PURLIS; SALVADORI, 2010; WIGGINS; CAUVAIN, 2007).

#### 4.2.6 Mudança de Cor

De acordo com a análise visual dos pães durante o assamento (Figura 26a), é possível ver que a cor evolui ao decorrer do tempo de assamento, e a taxa de escurecimento aumenta com o aumento da temperatura do processo. Isso pode ser observado a partir da queda da luminosidade

do produto (Figura 26b), uma vez que quanto mais alta a temperatura de assamento, mais acentuada é a queda deste parâmetro ( $L^*$ ).

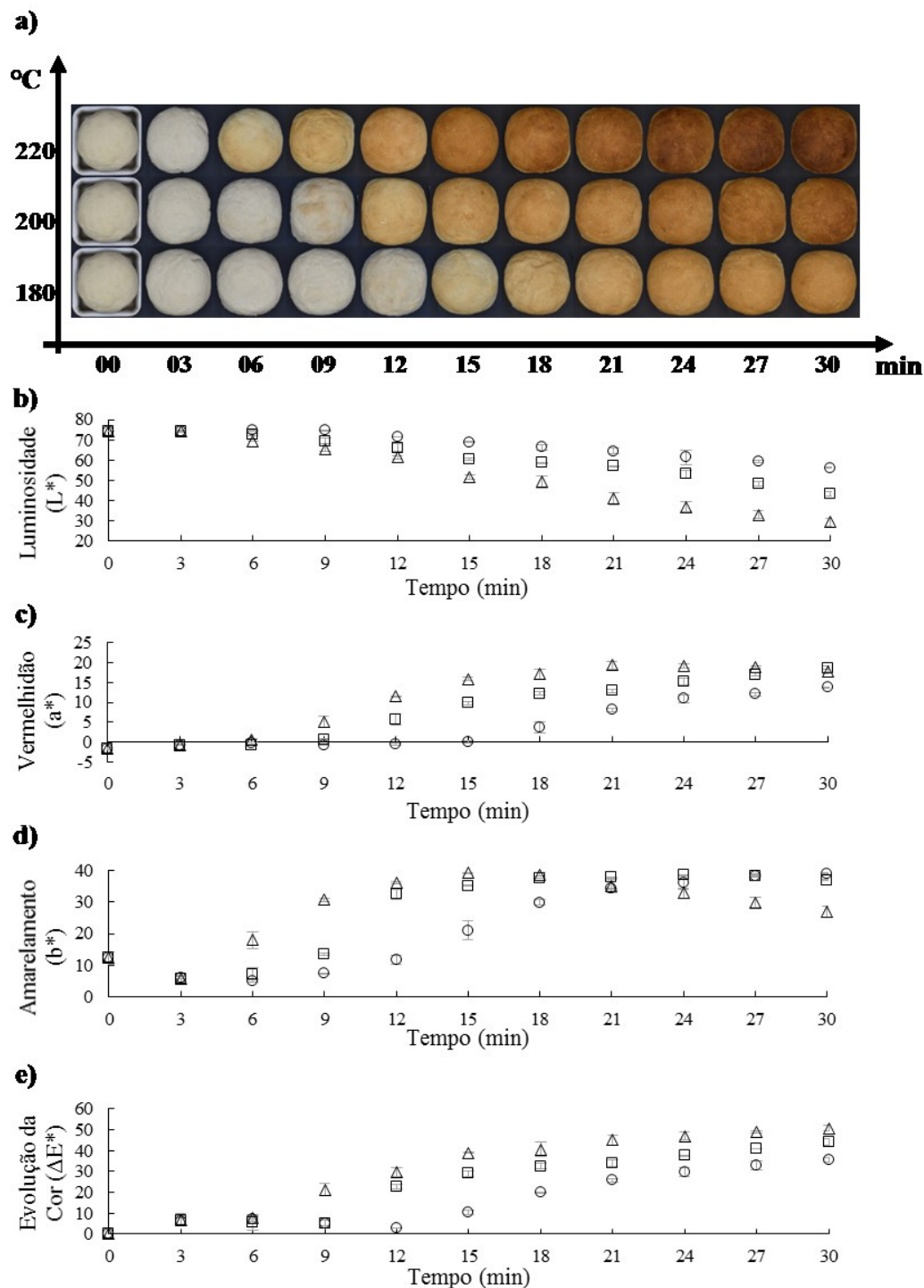
Os parâmetros de vermelhidão ( $a^*$ ), amarelamento ( $b^*$ ) e a Evolução total da cor ( $\Delta E^*$ ) apresentaram um perfil sigmoide com o decorrer do tempo (Figuras 26c, 26d e 26e), perfil este já constatado em outros trabalhos (PUTRANTO; CHEN; ZHOU, 2015; ZANONI et al., 1995b; ZHANG; DATTA, 2006). Porém, é possível notar que a intensidade da cor vermelha começa a decrescer levemente a partir de 27 minutos na condição de 220 °C (Figura 26c). A partir de 24 minutos para 200 °C, e 15 minutos para 220 °C, nota-se também o decaimento da intensidade da cor amarela, demonstrando um perfil de decaimento linear (Figura 26d)

Durante os primeiros minutos de assamento é possível observar uma queda na intensidade do amarelo ( $b^*$ ) e um leve aumento na luminosidade ( $L^*$ ) da crosta. Este clareamento da crosta está diretamente associado à expansão volumétrica do pão. No fim do processo de fermentação a superfície da crosta é irregular e enrugada. Porém, com o aumento no volume, a superfície torna-se mais regular e lisa, sendo capaz de refletir melhor a luz, dando a impressão de clareamento da massa. Este fenômeno já foi constatado anteriormente, não só em pães, como também em Crackers e Cookies (BROYART; DUQUENOY, 1997; PURLIS; SALVADORI, 2009b; SHIBUKAWA; SUGIYAMA; YANO, 1989)

Na figura 27 é possível observar que todos os parâmetros de cor evoluem exclusivamente em função da temperatura da crosta, independente da temperatura do *setpoint* do controlador. Shibukawa, Sugiyama e Yano (1989) e Purlis e Salvadori (2009b) afirmam que o escurecimento da crosta têm início a partir de 120 °C. Enquanto que Broyart e Duquenoy (1997) e Putranto, Chen e Zhou (2015) encontraram uma faixa de temperatura de 105-115 C para o início de escurecimento. Neste trabalho, assim como em Wählby e Skjöldebrand (2002), a temperatura para o início do escurecimento foi definida como 110 °C.

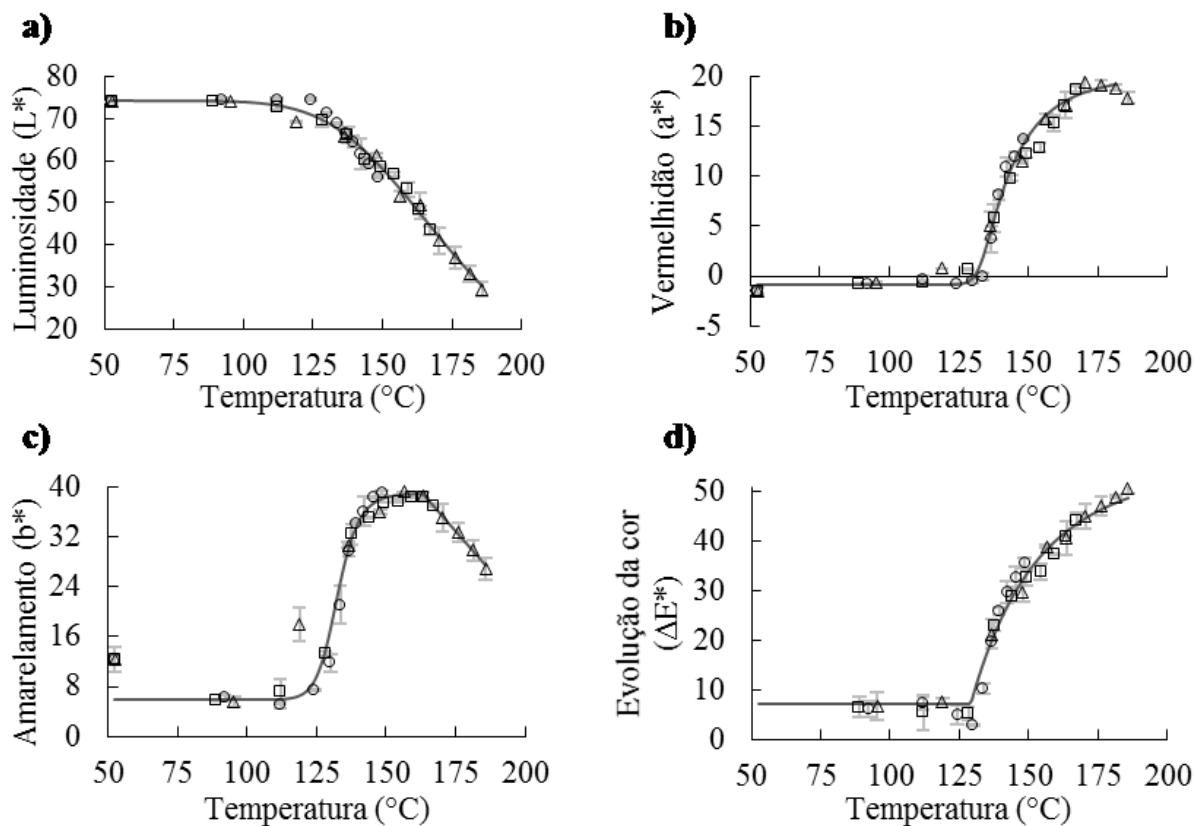
No parâmetro de amarelamento ( $b^*$ ) foi possível perceber a ocorrência de um decaimento linear da intensidade da cor a partir de 162,96 °C. Para o parâmetro de Vermelhidão ( $a^*$ ) também se notou o início do decaimento da intensidade da cor vermelha, a partir da temperatura de 180 °C. Porém, devido à baixa quantidade de pontos com temperatura superior à 180 °C, não foi possível definir o perfil deste decaimento.

Figura 26. Evolução temporal da cor do pão durante o assamento: a) Aspecto visual, b) Luminosidade, c) Vermelhidão, d) Amarelamento, e) Evolução total da cor. ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 27. Evolução dos parâmetros de cor em função da temperatura da crosta do pão: a) Luminosidade ( $L^*$ ), b) Vermelhidão ( $a^*$ ), c) Amarelamento ( $b^*$ ), d) Evolução total da cor ( $\Delta E^*$ ); (-) Modelo; ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Na Tabela 2 estão apresentadas as constantes de cada um dos modelos sigmoides apresentados na Figura 27, ajustados às equações 3.5 e 3.6. Os parâmetros estabelecidos para descrever o decaimento linear do parâmetro de amarelamento ( $b^*$ ) foram  $a = -0,505$  e  $b = 121,240$ .

Tabela 2. Constantes e estatística dos modelos dos parâmetros de cor.

Parâmetro de Cor	Constantes do modelo					Estatística	
	$Y_{\infty}$	$Y_0$	A (°C)	k	B	RMSE	$R^2$
$L^*$	74,360	0,000	152,300	-6,250	2,040	1,513	0,982
$a^*$	20,000	-0,800	133,000	65,000	0,159	1,006	0,984
$b^*$	39,000	6,000	131,100	37,500	0,780	2,755	0,955
$\Delta E^*$	55,710	7,140	129,000	1671,000	0,003	2,185	0,986

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Ao observar a taxa de escurecimento ( $k$ ) de cada um dos parâmetros de cor, observa-se que o parâmetro de Luminosidade ( $L^*$ ) é o que possui a evolução mais suave, uma vez que apresenta a menor taxa máxima de escurecimento, em módulo, entre os modelos apresentados (-6,25). O ponto de inflexão (A) deste parâmetro indica que a temperatura em que o parâmetro alcança a sua máxima taxa de escurecimento é de 152,30 °C.

Em contrapartida, a maior taxa de escurecimento observada ocorreu no parâmetro de Evolução total da cor ( $\Delta E^*$ ). Na figura 27d é possível observar que a evolução deste parâmetro tem início à uma temperatura de 128,27 °C, atingindo a taxa máxima de 1671 logo em seguida, ao atingir 129 °C.

O fator de simetria (B) representa a distância, em °C, que o ponto de inflexão se encontra de cada uma das assíntotas. Se  $B = 1$ , significa que a taxa máxima de escurecimento se encontra equidistante das assíntotas superior e inferior. Uma vez que  $B < 1$ , como é o caso dos parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  e  $\Delta E^*$ , indica que o ponto de inflexão se encontra mais próximo da assíntota inferior da curva. E, no caso do parâmetro de Luminosidade ( $L^*$ ), senso que  $B > 1$ , quer dizer que o ponto de inflexão se encontra mais próximo à assíntota superior da curva.

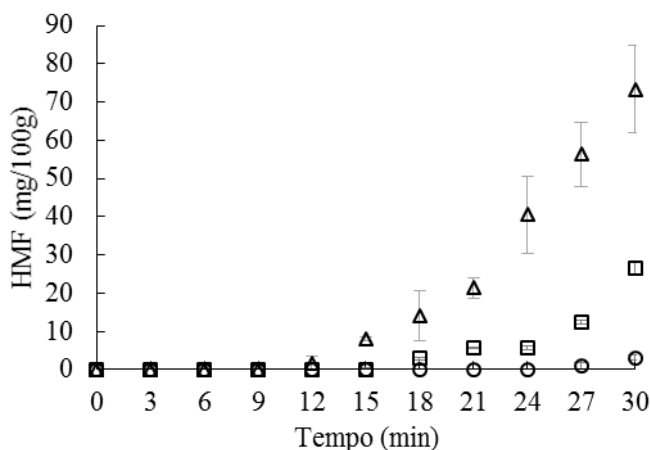
De acordo com a estatística representada na Tabela 2, todos os modelos foram eficazes para descrever a evolução dos parâmetros de cor em função da temperatura da superfície do pão. Todos os modelos apresentaram um fator de determinação ( $R^2$ ) superior a 0,9, indicando uma boa correlação com os dados experimentais. E, considerando a amplitude máxima dos dados experimentais, o RMSE de cada um dos modelos representou 3,3; 4,8; 8,1 e 4,6% de divergência total entre o modelo e os dados experimentais, para os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e  $\Delta E^*$ , respectivamente.

O padrão de identidade e qualidade para Pão (BRASIL, 2000) e Purlis e Salvadori (2007) definem que a cor ideal para a crosta do pão comercial é amarelo-dourado. Todavia, Therdthai, Zhou e Adamczak (2002) afirmam que a faixa aceitável para a luminosidade do pão encontra-se entre 54 e 62. Pode-se observar que a faixa ideal para a luminosidade do pão encontra-se na faixa de temperatura entre 142 e 160 °C. Esta faixa de temperatura corresponde, também, à região na qual a intensidade da cor amarela ( $b^*$ ) encontra-se no seu máximo. Desta forma, é possível definir o ponto ótimo de assamento em que a crosta atinge a coloração ideal como a faixa em que o parâmetro de amarelamento ( $b^*$ ) encontra-se em sua assíntota superior.

#### 4.3 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDROXIMETILFURFURAL

Na Figura 28 é possível observar a variação da concentração de HMF em função do tempo, para as três temperaturas de assamento estudadas. Durante os primeiros minutos não há produção de HMF na crosta do pão. Porém, na condição de 220 °C, a concentração aumenta rapidamente, apresentando um perfil exponencial, a partir de 12 minutos de assamento. As demais condições de assamento apresentam um perfil de formação de HMF similar, tendo início a partir de 18 e 27 minutos para 180 e 200 °C, respectivamente.

Figura 28. Evolução temporal da concentração de HMF na crosta. ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

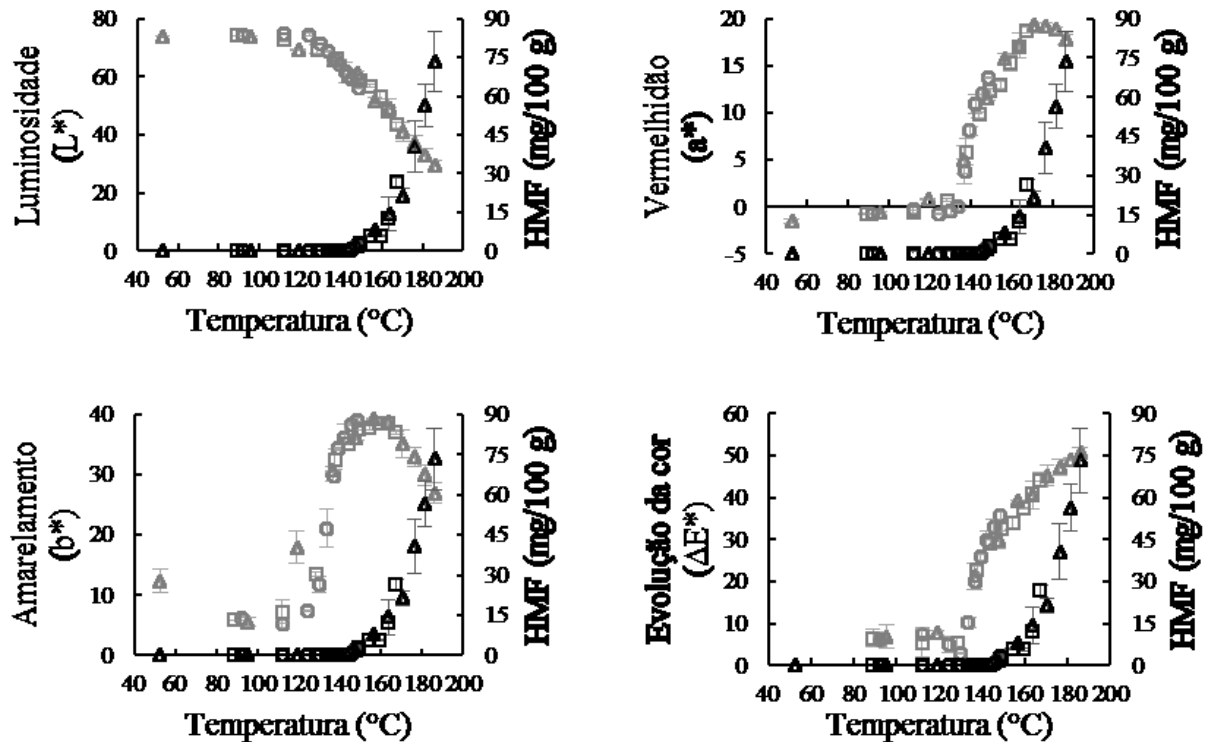
Outros autores constataram um perfil de evolução temporal de formação de HMF similar ao encontrado neste estudo. Nguyen, Van Der Fels-Klerx e Van Boekel (2017) estudaram a formação de HMF em biscoitos formulados com diferentes tipos de farinhas. Ao submeter os biscoitos ao assamento em 200 °C eles observaram que a produção de HMF iniciava a partir de 16 minutos de assamento, apresentando uma concentração de 4 mmol/100g ao decorrer de 20 minutos. Fehaili e colaboradores (2010) também constataram o mesmo perfil para a evolução temporal da concentração de HMF em pão de ló, submetido à uma temperatura de assamento de 170 °C. Van Der Fels-Klerx e colaboradores (2014) constataram que o aumento de 10 °C na temperatura do forno acarreta em um aumento de cerca de 20 vezes na concentração de HMF em biscoitos. Estes autores constataram também que a presença de sal na formulação eleva a taxa de formação de HMF.

O HMF foi detectado na crosta somente após o cozimento estar bem encaminhado. Nesse momento, as condições físico-químicas eram mais adequadas para a formação de HMF. A

temperatura na superfície do produto atingiu níveis suficientemente altos e o teor de água diminuiu significativamente. Não foi detectado HMF no miolo do pão (dados não mostrados), devida à temperatura amena atingida nesta região (HELOU et al., 2016).

Com o aumento da temperatura, a taxa de conversão de glicose em frutose aumenta. Em contrapartida, é sabido que altas concentrações de frutose acarretam em um aumento na taxa de produção de HMF, uma vez que esta possui uma rota de produção direta a partir de Intermediários não determinados, como expresso na Figura 3. Sendo assim é possível constatar que a produção de HMF é função da concentração de frutose no meio, e, portanto, função da temperatura (HELOU et al., 2016; KOCADAĞLI; GÖKMEN, 2016; LOCAS; YAYLAYAN, 2008).

Figura 29. Evolução da cor e da quantidade de HMF em função da temperatura. Cinza: Parâmetros de cor; Preto: Teor de HMF; ( $\Delta$ ) 220 °C; ( $\square$ ) 200 °C; ( $\circ$ ) 180 °C.



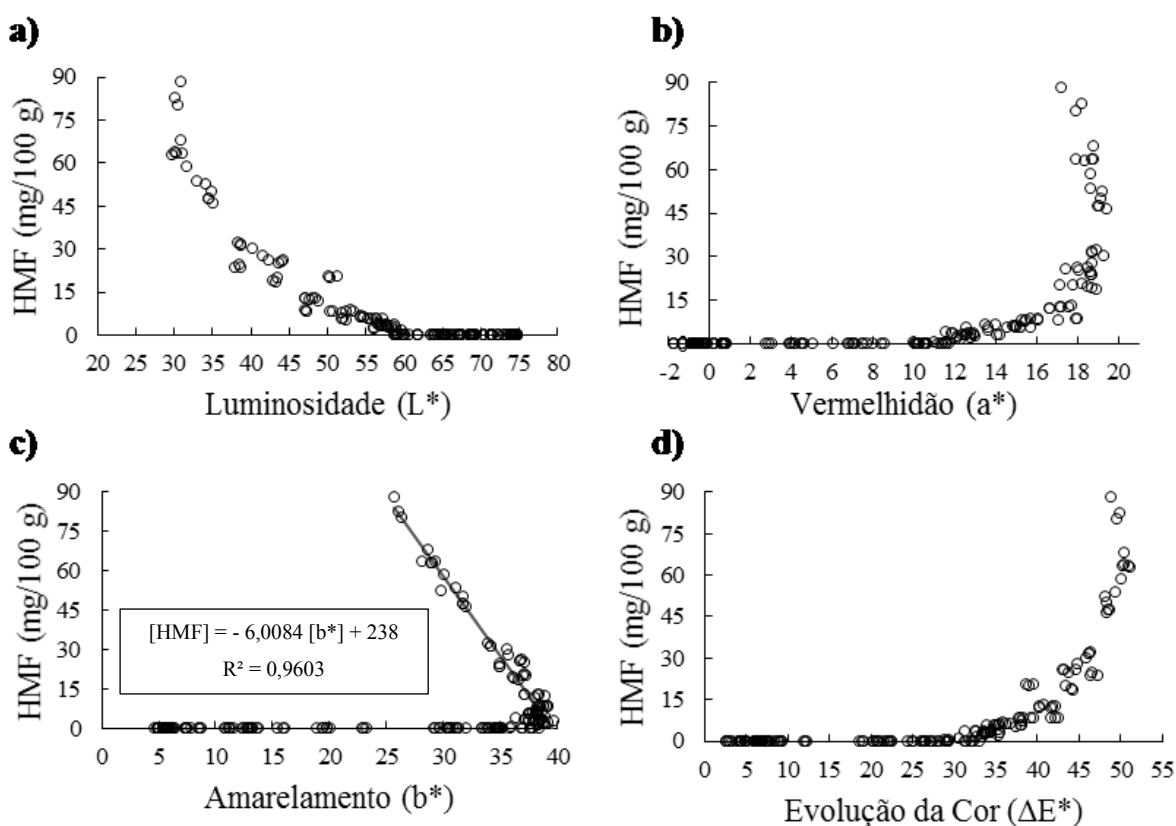
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Sabendo que a concentração de HMF é função da temperatura, na Figura 29 pode-se observar a evolução do teor de HMF e dos parâmetros de cor em função da temperatura. Assim, como observado para o escurecimento, a concentração de HMF pode ser descrita exclusivamente como função da temperatura da crosta, independente da condição de assamento.

Observa-se um período de latência, no qual até atingir a temperatura de 145 °C não ocorre a formação do composto. A partir de 145 °C o teor de HMF evolui exponencialmente.

A concentração de HMF apresentou uma correlação com todos os parâmetros de cor. Porém, na Figura 29c, é possível observar que a formação de HMF se relaciona mais fortemente com o decaimento da intensidade da cor amarela da crosta. Esta correlação fica mais evidente na Figura 30, na qual observa-se que a quantidade de HMF decai linearmente a partir do momento em que o parâmetro de amarelamento ( $b^*$ ) atinge a intensidade máxima.

Figura 30. Evolução da quantidade de HMF em função dos parâmetros de cor.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Na Figura 30c está apresentada a regressão linear da concentração de HMF em função do decaimento da intensidade da cor amarela na crosta do pão. Nota-se que o comportamento linear representa bem os dados, uma vez que apresenta um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,96. A correlação cor-HMF encontrada para o parâmetro  $b^*$  neste estudo foi mais consistente do que a encontrada por Quintas, Branda e Silva (2007) que obtiveram um  $R^2$  de 0,857 e 0,817 ao modelar a evolução da luminosidade e da evolução total de cor em função do teor de HMF.



## 5 CONCLUSÃO

A metodologia proposta, incluindo a adaptação e uso de uma cavidade com temperatura controlada, mostrou-se eficaz no controle das variáveis do processo de assamento dos pães. O uso do forno adaptado fez com que os experimentos se tornassem altamente reprodutíveis, permitindo o acompanhamento bastante preciso das mudanças físicas e a formação de Hidroximetilfurfural durante o assamento do pão.

O sistema e a estratégia experimental utilizada permitiu evidenciar os principais fenômenos de transferência de calor e massa que regem o processo. Baseado nas medidas da temperatura e da massa online, em diferentes pontos do pão, foi possível elucidar e reconhecer a existência do princípio de evaporação-condensação e do fenômeno de frente de evaporação.

Ainda, a precisa medida do volume e da porosidade evidenciou o fenômeno chamado popularmente de salto de forno, demonstrando que a expansão do pão no assamento ocorre rapidamente nos primeiros minutos de processamento. A expansão do produto cessa à medida que o fermento perde a viabilidade e o amido gelatiniza, aumentando a resistência mecânica. Isto fica evidenciado também nas análises de estrutura do miolo, no qual os pães submetidos a temperaturas mais elevadas apresentam uma menor quantidade de poros.

O alto nível de controle do processo também permitiu uma melhor compreensão das mudanças de cor que ocorrem na crosta de pão. Assim, foi possível descrever com precisão a relação entre os parâmetros de Luminosidade ( $L^*$ ), Vermelhidão ( $a^*$ ), Amarelecimento ( $b^*$ ) e Evolução total da cor ( $\Delta E^*$ ) com a temperatura da crosta de pão. Os modelos cinéticos propostos para descrever a evolução dos parâmetros de cor em função da temperatura da crosta foram adequados para descrever este fenômeno. Todos os modelos apresentaram um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior à 0,9 e valores de RMSE relativamente baixos considerando a amplitude dos dados destes parâmetros.

Os dados obtidos para a evolução temporal do teor de HMF na crosta do pão mostrou um comportamento similar ao já descrito amplamente na literatura. Constatou-se também que, assim como nos parâmetros de cor, a evolução da concentração de HMF evolui em uma correlação direta com a temperatura da crosta. Desta forma foi possível determinar uma correlação matemática entre a concentração de HMF e a mudança de cor, uma vez que este se correlaciona linearmente com o decaimento da intensidade da cor amarela da crosta ( $b^*$ ).



## 6 REFERÊNCIAS

ABIMAPI – **Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados**. Estatísticas Pães e Bolos. Disponível em: <<https://www.abimapi.com.br/estatistica-paes-bolos.php>>. Acesso em 15. Fev.2019.

ABITRIGO – **Associação Brasileira da Indústria do Trigo**. Estatísticas. Disponível em: <<http://www.abitrigo.com.br/estatisticas.php>>. Acesso em 15. Fev.2019.

AMEUR, A. L.; TRYSTRAM, G.; BIRLOUEZ-ARAGON, I. Food Chemistry Accumulation of 5-hydroxymethyl-2-furfural in cookies during the backing process: Validation of an extraction method. **Food Chemistry**, v. 98, p. 790–796, 2006.

AQUINO, V. C. DE. **Estudo da estrutura de massas de pães elaboradas a partir de diferentes processos fermentativos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

BENASSI, V. DE T.; WATANABE, E. **Fundamentos da tecnologia de panificação**. Rio de Janeiro: EMBRAPA - CTAA, 1997.

BONACINA, C. et al. Numerical solution of phase-change problems. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 16, n. 10, p. 1825–1832, 1973.

BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Agência Portaria RDC nº 90, de 18 de outubro de 2000. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade do pão. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2000.

BROYART, B.; DUQUENOY, A. Predicting Colour Kinetics During Cracker Baking. **Journal of Food Engineering**, v. 8774, n. 98, 1997.

CALVEL, R. **The Taste of Bread**. New York: Springer Science+ Business Media, 2001.

CHHANWAL, N. et al. Computational fluid dynamics modeling of bread baking process. **Food Research International**, v. 44, n. 4, p. 978–983, 2011.

DATTA, A. K. et al. Porous media characterization of breads baked using novel heating modes. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 1, p. 106–116, 2007.

FEHAILI, S. et al. An instrumented oven for the monitoring of thermal reactions during the baking of sponge cake. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 3, p. 253–263, 2010.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Fennema's Food Chemistry**. 5 th ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2017.

GIANNOU, V.; KESSOGLOU, V.; TZIA, C. Quality and safety characteristics of bread made from frozen dough. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, p. 99–108, 2003.

GUARIENTI, E. M. **Fazendo Pães Caseiros**. Passo Fundo: Embrapa, 2004.

HAGER, T. J.; MORAWICKI, R. Energy consumption during cooking in the residential sector of developed nations : A review. **Food Policy**, v. 40, p. 54–63, 2013.

HELOU, C. et al. Maillard reaction products in bread: A novel semi-quantitative method for evaluating melanoidins in bread. **Food Chemistry**, v. 190, p. 904–911, 2016.

HUI, Y. H. et al. Bakery Products: Science and Technology. **Bakery Products: Science and Technology**, p. 1–575, 2007.

IBRAHIM, U. K.; MOHD SALLEH, R.; ZHOU, W. Radiation Heat Transfer Analysis in High Emissivity Baking Oven Using Network Representation Method. **Procedia APCBEE**, v. 3, n. May, p. 11–16, 2012.

JEFFERSON, D. R.; LACEY, A. A.; SADD, P. A. Understanding crust formation during baking. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 515–521, 2006.

JEFFERSON, D. R.; LACEY, A. A.; SADD, P. A. Crust density in bread baking: Mathematical modelling and numerical solutions. **Applied Mathematical Modelling**, v. 31, n. 2, p. 209–225, 2007.

JHA, P. K. et al. Impact of resting time between mixing and shaping on the dough porosity and final cell distribution in sandwich bread. **Journal of Food Engineering**, v. 194, p. 15–23, 2017.

KHAN, M. I. H. et al. Multiphase porous media modelling: A novel approach to predicting food processing performance. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 58, n. 4, p. 528–546, 2018.

KOCADAĞLI, T.; GÖKMEN, V. Multiresponse kinetic modelling of Maillard reaction and caramelisation in a heated glucose/wheat flour system. **Food Chemistry**, v. 211, p. 892–902, 2016.

LE-BAIL, A. et al. Influence of the amount of steaming during baking on the kinetic of heating and on selected quality attributes of bread. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 2, p. 379–385, 2011.

LOAËC, G. et al. Acrylamide , 5-hydroxymethylfurfural and N  $\epsilon$  -carboxymethyl-lysine in coffee substitutes and instant coffees. **Taylor & Francis Group**, v. 31, n. 4, p. 593–604, 2014.

LOCAS, C. P.; YAYLAYAN, V. A. Isotope Labeling Studies on the Formation of 5- ( Hydroxymethyl ) -2-furaldehyde ( HMF ) from Sucrose by Pyrolysis-GC / MS. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 6717–6723, 2008.

LUCAS, T. et al. Modeling of bread baking with a new, multi-scale formulation of evaporation-condensation-diffusion and evidence of compression in the outskirts of the crumb. **Journal of Food Engineering**, v. 149, p. 24–37, 2015.

MATUDA, T. G. **Estudo do congelamento da massa de pão: determinação experimental das propriedades termofísicas e desempenho de panificação**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

MICHNIEWICZ, J.; BILIADERIS, C. G.; BUSHUK, W. Water-insoluble pentosans of wheat : Composition and some physical properties. **Cereal Chemistry**, v. 67, p. 434–439, 1990.

MISTRY, H. et al. Modeling of transient natural convection heat transfer in electric ovens. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, p. 2448–2456, 2006.

MONDAL, A.; DATTA, A. K. Bread baking - A review. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 4, p. 465–474, 2008.

MONDAL, A.; DATTA, A. K. Two-dimensional CFD modeling and simulation of crustless bread baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 2, p. 166–174, 2010.

NGUYEN, H. T.; VAN DER FELS-KLERX, H. J.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during biscuit baking. Part II: Effect of the ratio of reducing sugars and asparagine. **Food Chemistry**, v. 230, p. 14–23, 2017.

NICOLAS, V. et al. Modelling heat and mass transfer in deformable porous media: Application to bread baking. **Journal of Food Engineering**, v. 130, p. 23–35, 2014.

PAPASIDERO, D.; MANENTI, F.; PIERUCCI, S. Bread baking modeling: Coupling heat transfer and weight loss by the introduction of an explicit vaporization term. **Journal of Food Engineering**, v. 147, n. C, p. 79–88, 2015.

PAREYT, B. et al. Lipids in bread making : Sources , interactions , and impact on bread quality. **Journal of Cereal Science**, v. 54, n. 3, p. 266–279, 2011.

PATTISON, T.; HOLY, A. VON. Effect of selected natural antimicrobials on Baker ' s yeast activity. **Letters in Applied Microbiology**, v. 33, p. 211–215, 2001.

PLOTEAU, J. P.; NICOLAS, V.; GLOUANNEC, P. Numerical and experimental characterization of a batch bread baking oven. **Applied Thermal Engineering**, v. 48, p. 289–295, 2012.

PUNDIR, C. S.; YADAV, N.; KUMAR, A. Occurrence , synthesis , toxicity and detection methods for acrylamide determination in processed foods with special reference to biosensors : A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 85, n. November 2018, p. 211–225, 2019.

PURLIS, E. Browning development in bakery products - A review. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, p. 239–249, 2010.

PURLIS, E. Bread baking: Technological considerations based on process modelling and simulation. **Journal of Food Engineering**, v. 103, n. 1, p. 92–102, 2011.

PURLIS, E. Simple methods to predict the minimum baking time of bread. **Food Control**, v. 104, n. April, p. 217–223, 2019.

PURLIS, E.; SALVADORI, V. O. Bread browning kinetics during baking. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 4, p. 1107–1115, 2007.

PURLIS, E.; SALVADORI, V. O. Bread baking as a moving boundary problem. Part 1: Mathematical modelling. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 428–433, 2009a.

PURLIS, E.; SALVADORI, V. O. Modelling the browning of bread during baking. **Food Research International**, v. 42, n. 7, p. 865–870, 2009b.

PURLIS, E.; SALVADORI, V. O. Bread baking as a moving boundary problem. Part 2: Model validation and numerical simulation. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 3, p. 434–442, 2009c.

PURLIS, E.; SALVADORI, V. O. A moving boundary problem in a food material undergoing volume change - Simulation of bread baking. **Food Research International**, v. 43, n. 4, p. 949–958, 2010.

PUTRANTO, A.; CHEN, X. D.; ZHOU, W. Bread baking and its color kinetics modeled by the spatial reaction engineering approach (S-REA). **Food Research International**, v. 71, p. 58–67, 2015.

QUEIROZ, G. M. **Determinação de propriedades termofísicas do pão tipo francês durante o processo de assamento**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

QUINTAS, M. A. C.; BRANDA, T. R. S.; SILVA, C. L. M. Modelling colour changes during the caramelisation reaction. v. 83, p. 483–491, 2007.

RIZELIO, V. M. et al. Development of a fast MECK method for determination of 5-HMF in honey samples. **Food Chemistry**, v. 133, n. 4, p. 1640–1645, 2012.

ROSELL, C. M. **Bread: Chemistry of Baking**. 3. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2015.

SHIBUKAWA, S.; SUGIYAMA, K.; YANO, T. Effects of Heat Transfer by Radiation and Convection Browning of Cookies at Baking. **Journal of food science**, v. 54, n. 3, 1989.

SOMMIER, A. et al. An instrumented pilot scale oven for the study of French bread baking. **Journal of Food Engineering**, v. 69, n. 1, p. 97–106, 2005.

STAUFFER, C. E. Principles of Dough formation. In: CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. (Eds.). . **Technology of Breadmaking**. 2. ed. New York: Springer Science+Business Media, 2007. p. 313–348.

STATISTA. **Worldwide Market Bread**. Disponível em: <<https://www.statista.com/outlook/40050100/100/bread/worldwide?currency=usd>>. Acesso em 01.Fev.2020.

THERDTHAI, N.; ZHOU, W.; ADAMCZAK, T. Optimisation of the temperature profile in bread baking. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 41–48, 2002.

THORVALDSSON, K.; JANESTAD, H. A model for simultaneous heat, water and vapour diffusion. **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 167–172, 1999.

THORVALDSSON, K.; SKJÖLDEBRAND, C. Water diffusion in bread during baking. **LWT - Food Science and Technology**, v. 31, n. 7–8, p. 658–663, 1998.

VAN DER FELS-KLERX, H. J. et al. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural formation during baking of biscuits: NaCl and temperature-time profile effects and kinetics. **Food Research International**, v. 57, p. 210–217, 2014.

VANIN, F. M.; LUCAS, T.; TRYSTRAM, G. Crust formation and its role during bread baking. **Trends in Food Science and Technology**, v. 20, n. 8, p. 333–343, 2009.

WAGNER, M. J. et al. Water transport in bread during baking. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 4, p. 1167–1173, 2007.

WÄHLBY, U.; SKJÖLDEBRAND, C. Reheating characteristics of crust formed on buns , and crust formation. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 177–184, 2002.

WIGGINS, C.; CAUVAIN, S. P. Proving, baking and cooling. In: CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. (Eds.). . **Technology of Breadmaking**. New York: Springer Science+Business Media, 2007. p. 147–179.

WILLIAMS, T.; PULLEN, G. Functional Ingredients. In: CAUVAIN, S. P.; YOUNG, L. S. (Eds.). . **Technology of Breadmaking**. Cauvain, S ed. New York: Springer Science+Business Media, 2007. p. 53–96.

ZANONI, B. et al. Modelling of Starch Gelatinization Kinetics of Bread Crumb during Baking. **LWT - Food Science and Technology**, v. 318, p. 314–318, 1995a.

ZANONI, B. et al. Modelling of Browning Kinetics of Bread Crust During Baking. **LWT - Food Science and Technology**, v. 609, p. 604–609, 1995b.

ZANONI, B.; PERI, C.; PIERUCCI, S. A Study of the Bread-Baking Process . I: A Phenomenological Model. **Journal of Food Engineering**, v. 19, p. 389–398, 1993.

ZHANG, J.; DATTA, A. K. Mathematical modeling of bread baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 1, p. 78–89, 2006.

ZHANG, L. et al. Effects of crust constraints on bread expansion and CO<sub>2</sub> release. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 4, p. 1302–1311, 2007.

ZHANG, L. et al. Miniature bread baking as a timesaving research approach and mathematical modeling of browning kinetics. **Food and Bioprocess Processing**, v. 100, p. 401–411, 2016.

ZHELEVA, I.; KAMBOUROVA, V. Identification of Heat and Mass Transfer. **Thermal Science**, v. 9, p. 73–86, 2005.